

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 969 531 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
23.02.2000 Patentblatt 2000/08

(51) Int. Cl.⁷: **H01L 51/20, H01L 51/30,
C09K 11/06**

(43) Veröffentlichungstag A2:
05.01.2000 Patentblatt 2000/01

(21) Anmeldenummer: **99111855.5**

(22) Anmeldetag: **21.06.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **04.07.1998 DE 19829947**

(71) Anmelder:
**Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Heuer, Helmut-Werner, Dr.
47829 Krefeld (DE)**
• **Wehrmann, Rolf, Dr.
47800 Krefeld (DE)**
• **Elschner, Andreas, Dr.
45479 Mülheim (DE)**

(54) Elektrolumineszierende Anordnungen mit Bor-Chelaten

(57) Elektrolumineszierende Anordnung, aufgebaut aus einem Substrat, einer Anode, einem elektrolumineszierenden Element und einer Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent ist und das elektrolumineszierende Element eine oder mehrere Zonen aus der Gruppe der lochinjizierenden Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierenden Zone, elektronen-transportierenden Zone und elektroneninjizierenden Zone in der genannten Reihenfolge enthält, wobei jede der vorhandenen Zonen auch Aufgaben der anderen genannten Zonen übernehmen kann, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolumineszierende Element einen Bor-Komplex eines 8-Hydroxychinolin-Derivats enthält.

EP 0 969 531 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 11 1855

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 196 27 070 A (BAYER AG ; BOSCH GMBH ROBERT (DE)) 8. Januar 1998 (1998-01-08)	1,7,9,11	H01L51/20 H01L51/30 C09K11/06
Y		1-7,9-11	
A	* Seite 2, Zeile 53 - Seite 19, Zeile 25 * ---	8,12	
X	EP 0 731 625 A (EASTMAN KODAK CO) 11. September 1996 (1996-09-11)	1,7,9,10	
Y		1-7,9-11	
A	* Zusammenfassung * * Seite 11 * * Seite 17, Zeile 56 - Seite 18, Zeile 27 * ---	8,12	
Y	DE 196 27 071 A (BAYER AG) 8. Januar 1998 (1998-01-08) * das ganze Dokument *	1-7,9-11	
Y,D	EP 0 686 662 A (BAYER AG) 13. Dezember 1995 (1995-12-13) * das ganze Dokument * -----	1-7,9-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			H01L C09K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		15. Dezember 1999	
		Prüfer	
		De Laere, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>			
<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p>			
<p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 1855

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

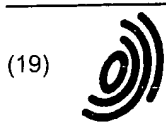
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-12-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19627070 A	08-01-1998	AU 3692497 A	02-02-1998
		WO 9802018 A	15-01-1998
		EP 0910930 A	28-04-1999
EP 0731625 A	11-09-1996	US 5554450 A	10-09-1996
		JP 8259940 A	08-10-1996
DE 19627071 A	08-01-1998	AU 3539697 A	02-02-1998
		CA 2259563 A	15-01-1998
		WO 9801909 A	15-01-1998
		EP 0909464 A	21-04-1999
EP 0686662 A	13-12-1995	DE 19507413 A	09-11-1995
		CA 2148544 A	07-11-1995
		JP 2916098 B	05-07-1999
		JP 8048858 A	20-02-1996
		US 5766515 A	16-06-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 969 531 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.01.2000 Patentblatt 2000/01

(51) Int. Cl.⁷: **H01L 51/20**, H01L 51/30,
C09K 11/06

(21) Anmeldenummer: **99111855.5**

(22) Anmeldetag: **21.06.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **04.07.1998 DE 19829947**

(71) Anmelder:
**Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Heuer, Helmut-Werner, Dr.
47829 Krefeld (DE)**
• **Wehrmann, Rolf, Dr.
47800 Krefeld (DE)**
• **Elschner, Andreas, Dr.
45479 Mülheim (DE)**

(54) **Elektrolumineszierende Anordnungen mit Bor-Chelaten**

(57) Elektrolumineszierende Anordnung, aufgebaut aus einem Substrat, einer Anode, einem elektrolumineszierenden Element und einer Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent ist und das elektrolumineszierende Element eine oder mehrere Zonen aus der Gruppe der lochinjizierenden Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierenden Zone, elektronen-transportierenden Zone und elektroneninjizierenden Zone in der genannten Reihenfolge enthält, wobei jede der vorhandenen Zonen auch Aufgaben der anderen genannten Zonen übernehmen kann, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolumineszierende Element einen Bor-Komplex eines 8-Hydroxychinolin-Derivats enthält.

EP 0 969 531 A2

Beschreibung

[0001] Eine elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, daß sie unter Anlegung einer elektrischen Spannung unter Stromfluß Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = light emitting diodes) seit langem in der Technik bekannt. Die Emission von Licht kommt dadurch zustande, daß positive Ladungen ("Löcher", holes) und negative Ladungen ("Elektronen", electrons) unter Aussendung von Licht rekombinieren.

[0002] Bei der Entwicklung lichtemittierender Bauteile für Elektronik oder Photonik kommen heute hauptsächlich anorganische Halbleiter, wie Galliumarsenid, zum Einsatz. Auf Basis derartiger Substanzen können punktförmige Anzeigeelemente hergestellt werden. Großflächige Anordnungen sind nicht möglich.

[0003] Neben den Halbleiterleuchtdioden sind elektrolumineszierende Anordnungen auf Basis aufgedampfter niedermolekularer organischer Verbindungen bekannt (US-A 4 539 507, US-A 4 769 262, US-A 5 077 142, EP-A 0 406 762, EP-A 0 278 758, EP-A 0 278 757).

[0004] Weiterhin werden Polymere, wie Poly-(p-phenylene) und Poly-(p-phenylenvinylene (PPV)) als elektrolumineszierende Polymere beschrieben: G. Leising et al., Adv. Mater. 4 (1992) No. 1; Friend et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 32 (1992); Saito et al., Polymer, 1990, Vol. 31, 1137; Friend et al., Physical Review B, Vol. 42, No. 18, 11670 oder WO 90/13148. Weitere Beispiele für PPV in Elektrolumineszenzanzeigen werden in EP-A 0 443 861, WO-A 92/03490 und 92/03491 beschrieben.

[0005] EP-A 0 294 061 stellt einen optischen Modulator auf Basis von Polyacetylen vor.

[0006] Zur Herstellung flexibler Polymer-LEDs haben Heeger et al. lösliche konjugierte PPV-Derivate vorgeschlagen (WO-A 92/16023).

[0007] Polymerblends unterschiedlicher Zusammensetzung sind ebenfalls bekannt: M. Stolka et al., Pure & Appl. Chem., Vol. 67, No. 1, pp 175-182, 1995; H. Bässler et al., Adv. Mater. 1995, 7, No. 6, 551; K. Nagai et al., Appl. Phys. Lett. 67 (16), 1995, 2281; EP-A 0 532 798.

[0008] Die organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau in der Reihenfolge der Schichten ist wie folgt:

- 1 Träger, Substrat
- 2 Basiselektrode
- 3 Löcher-injizierende Schicht
- 4 Löcher-transportierende Schicht
- 5 Licht-emittierende Schicht
- 6 Elektronen-transportierende Schicht
- 7 Elektronen-injizierende Schicht
- 8 Topelektrode
- 9 Kontakte
- 10 Umhüllung, Verkapselung.

[0009] Die Schichten 3 bis 7 stellen das elektrolumineszierende Element dar.

[0010] Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so daß eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen - inklusive der Emission von Licht - erfüllt. Derartige Systeme sind z.B. in der Anmeldung WO-A 90/13148 auf der Basis von Poly-(p-phenylenvinylene) beschrieben.

[0011] Der Aufbau von Mehrschichtsystemen kann durch Aufdampfverfahren, bei denen die Schichten sukzessive aus der Gasphase aufgebracht werden oder durch Gießverfahren erfolgen. Gießverfahren sind aufgrund der höheren Prozeßgeschwindigkeiten bevorzugt. Allerdings kann der Anlöseprozeß einer bereits aufgetragenen Schicht beim Überschichten mit der nächsten Schicht in bestimmten Fällen eine Schwierigkeit darstellen.

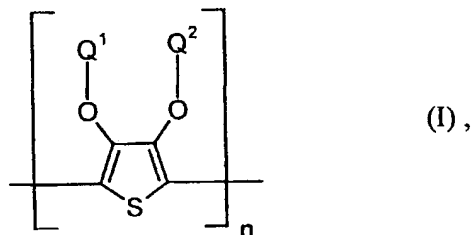
[0012] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von elektrolumineszierenden Anordnungen mit hoher Leuchtdichte, wobei neuartige Bor-Komplexe oder Chelate mit verbesserter Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln als Emittier- und/oder Elektronenleiter verwendet werden sollen. Diese neuartigen Bor-Komplexe sollen auch durch Aufdampfverfahren aus der Gasphase aufgebracht werden können.

[0013] Es wurde gefunden, daß elektrolumineszierende Anordnungen, die untengenannte Bor-Komplexe enthalten, diese Anforderungen erfüllen. Im folgenden ist der Begriff Zone auch mit Schicht gleichzusetzen.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher elektrolumineszierende Anordnungen, aufgebaut aus einem Substrat, einer Anode, einem elektrolumineszierenden Element und einer Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent ist und das elektrolumineszierende Element eine der oder mehrere Zonen aus der Gruppe der lochinjizierenden Zone, lochtransportierenden Zone, elektrolumineszierenden Zone,

elektronentransportierenden Zone und elektroneninjizierenden Zone in der genannten Reihenfolge enthält, wobei jede der vorhandenen Zonen auch Aufgaben der anderen genannten Zonen übernehmen kann, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolumineszierende Element einen Bor-Komplex von 8-Hydroxychinolin-Derivaten enthält.

[0015] Die lochinjizierende Zone enthält vorzugsweise ein neutrales oder kationisches Polythiophen der Formel (I)



wobei

Q¹ und Q² unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₂₀)-Alkyl, CH₂OH oder (C₆-C₁₄)-Aryl stehen oder

Q¹ und Q² zusammen -(CH₂)ₘ-CH₂- mit m = 0 bis 12, vorzugsweise 1 bis 5, (C₆-C₁₄)-Arylen bedeuten, und

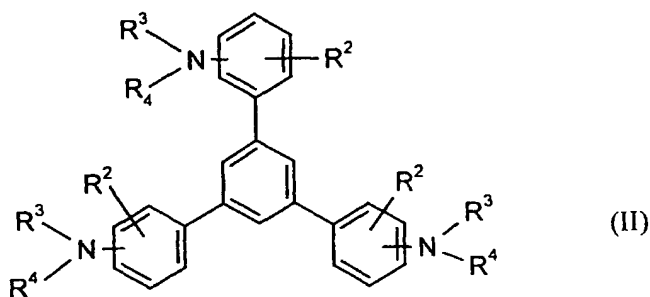
n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5 000 steht.

[0016] Die an die lochinjizierende Zone angrenzende lochleitende Zone enthält vorzugsweise eine oder mehrere aromatische tertiäre Aminoverbindungen, bevorzugt gegebenenfalls substituierte Triphenylaminverbindungen, besonders bevorzugt Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindungen der Formel (II).

[0017] Die sich zwischen lochinjizierender Zone und Kathode befindlichen Zonen oder Zone können auch mehrere Funktionen übernehmen, d.h., daß eine Zone z.B. lochinjizierende, lochtransportierende, elektrolumineszierende, elektronentransportierende und/oder elektroneninjizierende Substanzen enthalten kann.

[0018] Das elektrolumineszierende Element kann ferner einen oder mehrere transparente polymere Binder enthalten.

[0019] Die gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzol-Verbindung steht vorzugsweise für eine aromatische tertiäre Aminoverbindung der allgemeinen Formel (II)



in welcher

R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen steht,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₁₀)-Alkyl, Alkoxy-carbonyl-substituiertes (C₁-C₁₀)-Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen.

R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für (C₁-C₆)-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₆)-alkyl, wie beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxy-carbonyl-(C₁-C₄)-alkyl, jeweils gegebenenfalls durch (C₁-C₄)-Alkyl und/oder

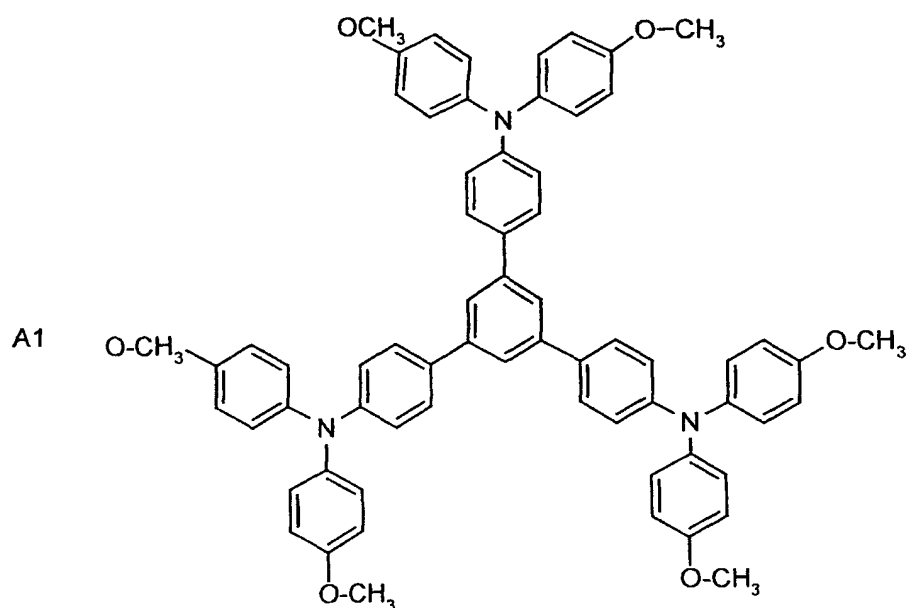
(C₁-C₄)-Alkoxy substituiertes Phenyl-(C₁-C₄)-alkyl, Naphthyl-(C₁-C₄)alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Naphthyl.

[0020] Besonders bevorzugt stehen R³ und R⁴ unabhängig voneinander für unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl oder jeweils einfach bis dreifach durch Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- und/oder iso-Propoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

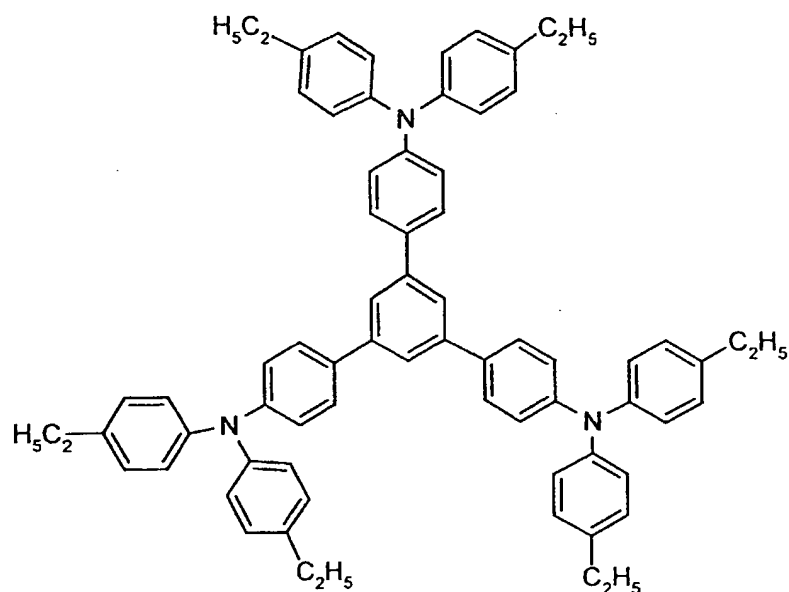
[0021] R² steht vorzugsweise für Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, oder Chlor.

[0022] Derartige Verbindungen und deren Herstellung sind in US-A 4 923 774 für den Einsatz in der Elektrophotographie beschrieben, welche hiermit ausdrücklich als Bestandteil der Beschreibung aufgenommen wird ("incorporated by reference"). Die Tris-Nitrophenyl-Verbindung kann beispielsweise durch allgemein bekannte katalytische Hydrierung beispielweise in Gegenwart von Raney-Nickel in die Tris-aminophenyl-Verbindung überführt werden (Houben-Weyl 4/1C, 14-102, Ullmann (4) 13, 135-148). Die Aminoverbindung wird in allgemein bekannter Weise mit substituierten Halogenbenzolen umgesetzt.

[0023] Beispielhaft seien folgende Verbindungen genannt:



A2



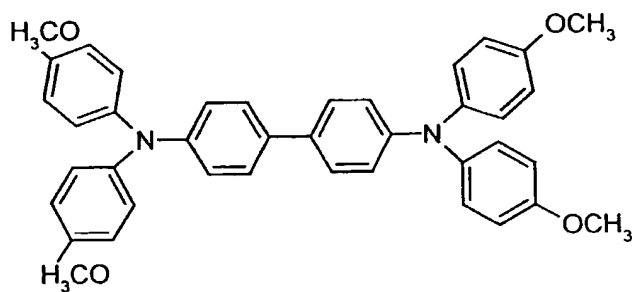
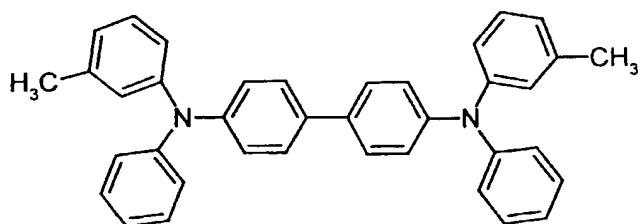
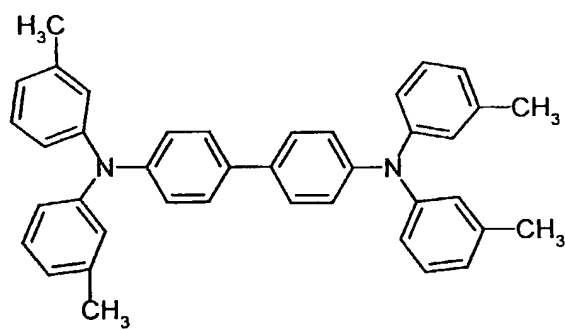
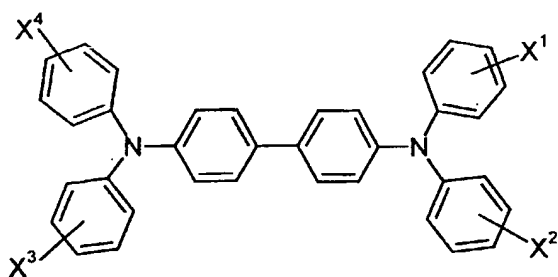
[0024] Neben der tertiären Aminoverbindung können gegebenenfalls weitere Lochleiter, z.B. in Form einer Mischung mit der tertiären Aminoverbindung, zum Aufbau des elektrolumineszierenden Elementes eingesetzt werden. Dabei kann es sich einerseits um eine oder mehrere Verbindungen der Formel (II), wobei auch Gemische von Isomeren umfaßt werden, andererseits auch um Mischungen von lochtransportierenden Verbindungen mit Verbindungen von tertiären Aminoverbindungen - mit der allgemeinen Formel (II) - mit verschiedener Struktur handeln.

[0025] Eine Zusammenstellung möglicher lochinjizierender und lochleitender Materialien ist in EP-A 0 532 798 angegeben.

[0026] Im Falle von Mischungen der aromatischen Amine können die Verbindungen in einem beliebigen Verhältnis eingesetzt werden.

[0027] Beispielhaft seien genannt:

[0028] Materialien, die lochleitende Eigenschaften aufweisen und in reiner Form oder als Mischpartner zu den tertiären Aminoverbindungen eingesetzt werden können, sind beispielsweise die folgenden Verbindungen, wobei X^1 bis X^6 unabhängig voneinander für H, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy stehen.



5

10

15

20

25

30

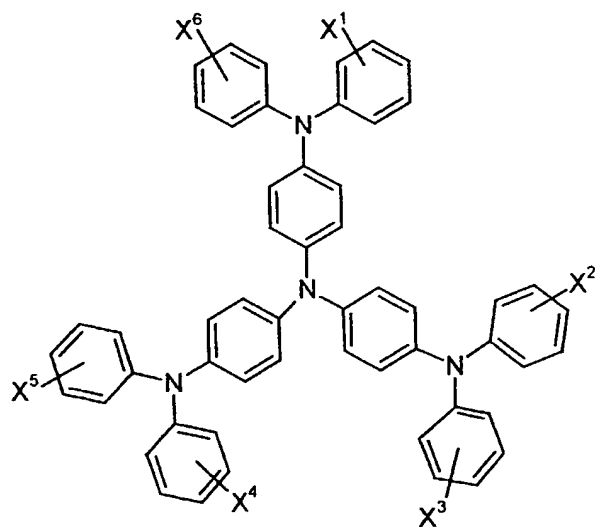
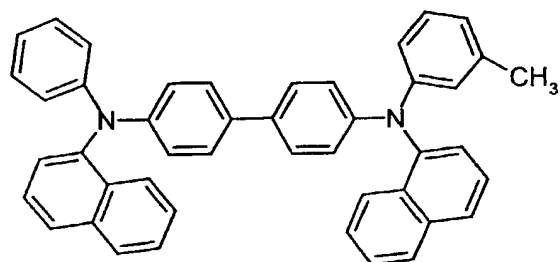
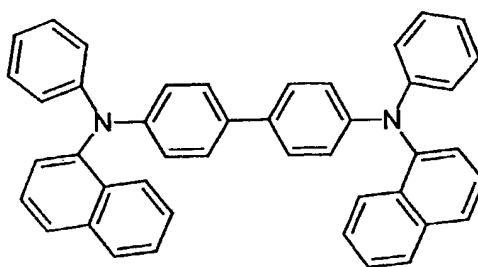
35

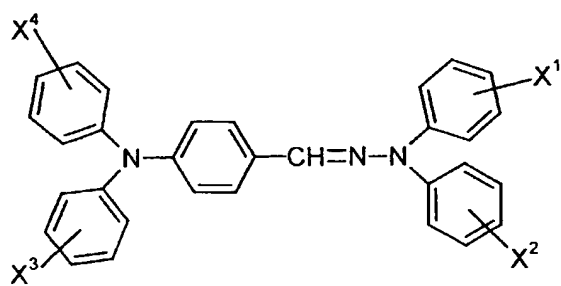
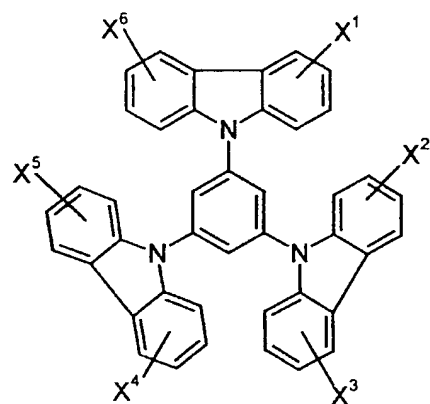
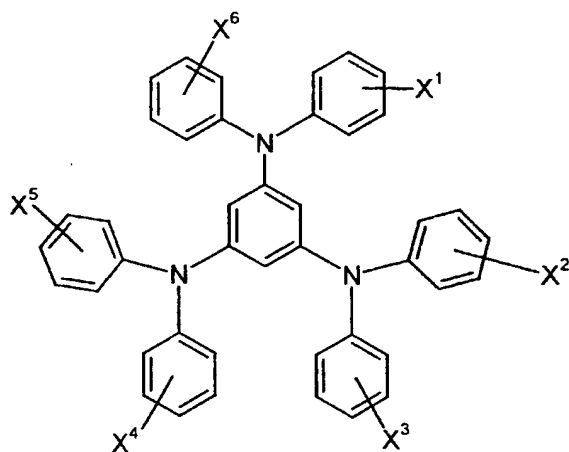
40

45

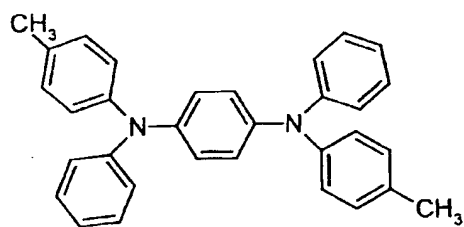
50

55



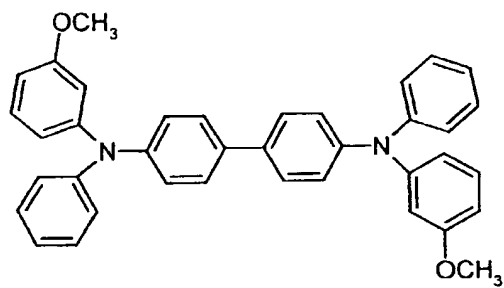


5



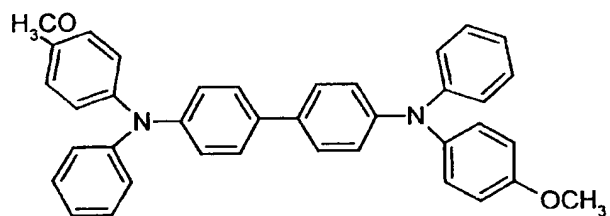
10

15



20

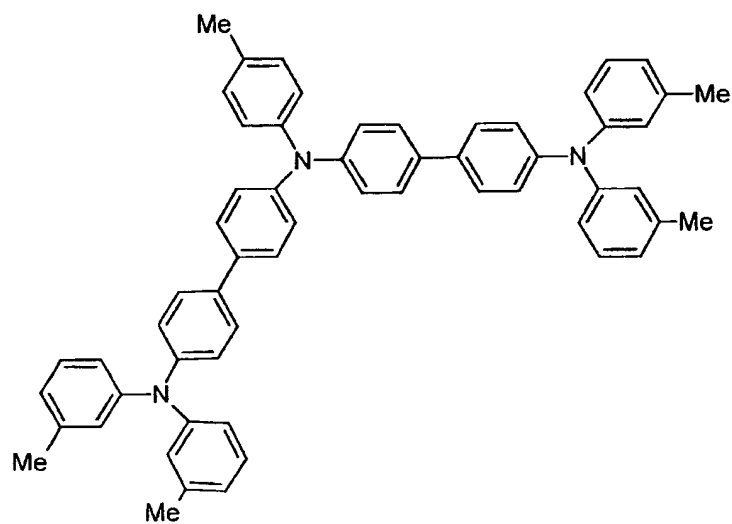
25



30

35

40



45

50

55

5

10

15

20

25

30

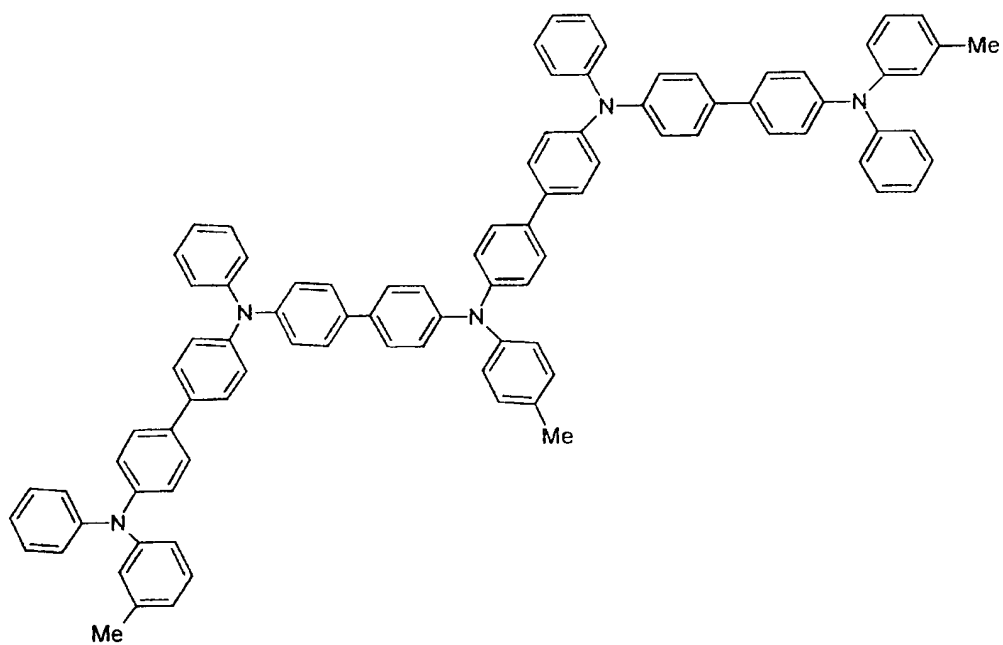
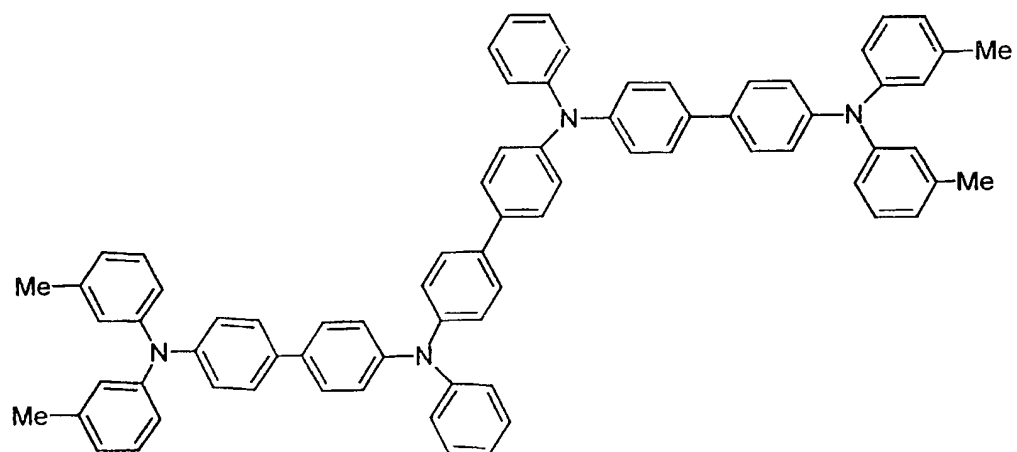
35

40

45

50

55



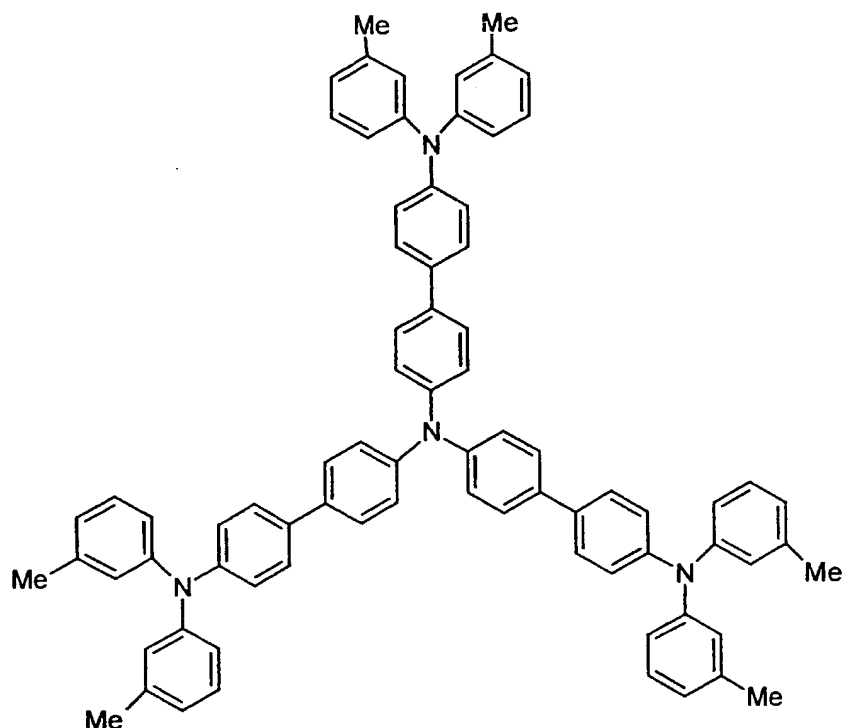
5

10

15

20

25



Me = Methyl

30 **[0029]** Diese und weitere Beispiele sind beschrieben in J. Phys. Chem. 1993, 97, 6240-6248 und Appl. Phys. Lett., Vol. 66, No. 20, 2679-2681.

[0030] Generell können verschiedene Amine mit unterschiedlicher Grundstruktur und/oder unterschiedlichen Substitutionsmustern gemischt werden.

35 **[0031]** X^1 bis X^6 stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, (C_1-C_{10}) -, insbesondere (C_1-C_4) - Alkyl oder -Alkoxy, Phenyl, Naphthyl, Phenoxy und/oder Naphthyloxy. Die aromatischen Ringe können ein-, zwei-, drei- oder vierfach, gleich oder verschieden durch mindestens einen Rest X^1 bis X^6 substituiert sein.

[0032] Die Polythiophene der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (I) sind bekannt (vgl. EP-A 0 440 958 und 0 339 340). Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen bzw. Lösungen ist in EP-A 0 440 957 und DE-A 42 11 459 beschrieben.

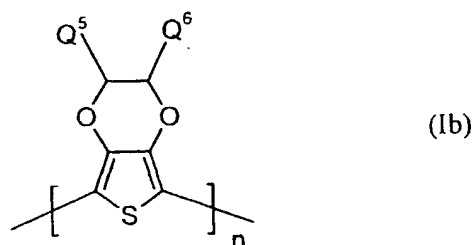
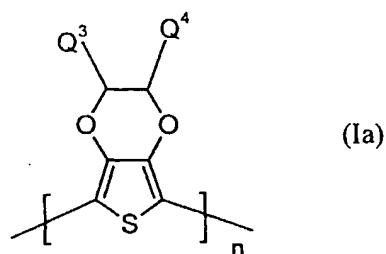
40 **[0033]** Die Polythiophene werden in der Dispersion bzw. Lösung bevorzugt in kationischer Form, wie sie z.B. durch Behandlung der neutralen Thiophene mit Oxidationsmitteln erhalten werden, eingesetzt. Übliche Oxidationsmittel wie Kaliumperoxodisulfat werden für die Oxidation verwendet. Durch die Oxidation erhalten die Polythiophene positive Ladungen, die in den Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind. Gemäß den Angaben in EP-A 0 339 340 können sie direkt auf Trägern hergestellt werden.

45 **[0034]** Vorzugsweise stehen Q^1 und Q^2 in Formel (I) für $-(CH_2)_m-CH_2-$ mit $m = 1$ bis 4, ganz besonders bevorzugt für Ethylen.

[0035] Bevorzugte kationische oder neutrale Polydioxithiophene sind aus Struktureinheiten der Formel (Ia) oder (Ib) aufgebaut

50

55



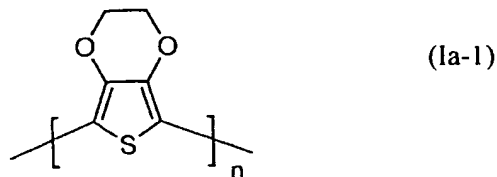
25 worin

30 Q³ und Q⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₁₈)-Alkyl, vorzugsweise (C₁-C₁₀)-, insbesondere (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, vorzugsweise (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, (C₁-C₁₈)-Alkoxy, vorzugsweise (C₁-C₁₀)-Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-oder iso-Propoxy oder (C₂-C₁₈)-Alkyloxyester steht und

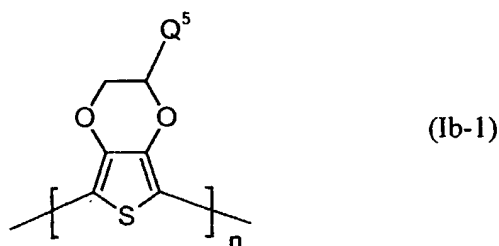
35 Q⁵ und Q⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, mit jeweils mindestens einer Sulfonatgruppe substituiertes (C₁-C₁₈)-Alkyl, vorzugsweise (C₁-C₁₀)-, insbesondere (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, vorzugsweise (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, (C₁-C₁₈)-Alkoxy, vorzugsweise (C₁-C₁₀)-Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-oder iso-Propoxy oder (C₂-C₁₈)-Alkyloxyester steht, wobei falls Q⁵ für Wasserstoff steht, Q⁶ verschieden von Wasserstoff ist und umgekehrt, und

40 n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5 000 steht.

[0036] Besonders bevorzugt sind kationische bzw. neutrale Polythiophene der Formeln (Ia-1) und (Ib-1)



55



worin

15 Q^5 und n die oben angegebene Bedeutung haben.

[0037] Zur Kompensation der positiven Ladung enthält die kationische Form der Polythiophene Anionen, vorzugsweise Polyanionen.

20 **[0038]** Als Polyanionen dienen vorzugsweise die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäure oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol, sein.

[0039] Besonders bevorzugt ist das Anion der Polystyrolsulfonsäure als Gegenion.

25 **[0040]** Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1 000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2 000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z.B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2 (1987), S. 1141 f).

30 **[0041]** Anstelle der für die Bildung der Dispersionen aus Polydioxithiophenen und Polyanionen erforderlichen freien Polysäuren, kann man auch Gemische aus Alkalisalzen der Polysäuren und entsprechenden Mengen an Monosäuren einsetzen.

[0042] Im Falle der Formel (Ib) und (Ib-1) tragen die Polydioxithiophene positive und negative Ladung in der Monomereinheit selbst.

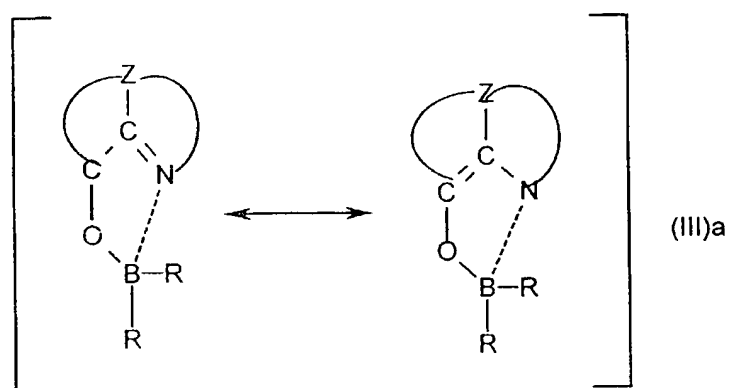
35 **[0043]** Die erfindungsgemäßen Anordnungen enthalten gegebenenfalls als Bindemittel Polymere und/oder Copolymere wie z.B. Polycarbonate, Polyestercarbonate, Copolymere des Styrols wie SAN oder Styrolacrylate, Polysulfone, Polymerisate auf Basis von Vinylgruppen-haltigen Monomeren wie z.B. Poly(meth)acrylate, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcarbazol, Vinylacetat- und Vinylalkoholpolymere und -copolymere, Polyolefine, cyclische Olefincopolymere, Phenoxharze usw. Es können auch Mischungen verschiedener Polymere eingesetzt werden. Die polymeren Binder weisen Molekulargewichte von 10 000 bis 2 000 000 g/mol auf, sind löslich und filmbildend und sind im sichtbaren Spektralbereich transparent. Sie sind z.B. beschrieben in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed. bei A. Wiley-Intersciencepublication. Sie werden üblicherweise in einer Menge bis zu 95, vorzugsweise bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der elektrolumineszierenden Elemente, eingesetzt.

40 **[0044]** Der Bor-Komplex (Bor-Chelat) ist vorzugsweise eine Verbindung der allgemeinen Formel (III) a und (III) b

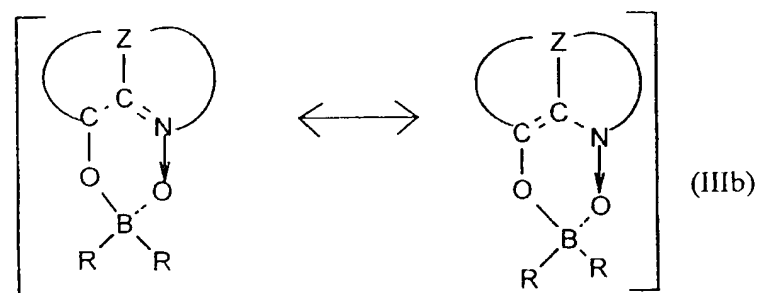
45

50

55



und



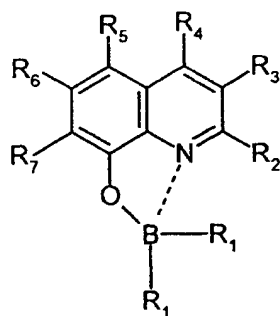
worin

35 Z unabhängig in beiden Formen für Atome steht, die eine Struktur vervollständigen, die aus wenigstens 2 kondensierten Ringen besteht, und

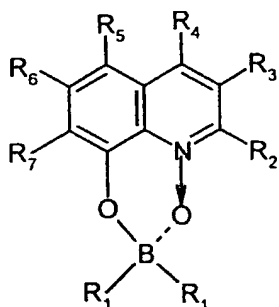
40 R für einen Arylrest oder für ein F-Atom steht.

[0045] Z vervollständigt ein heterocyclisches Molekülteil, das wenigstens aus zwei kondensierten Ringen besteht, von denen einer ein Azol- oder Azinring ist, wobei weitere zusätzliche aliphatische oder aromatische Ringe an die beiden annettierten Ringe angebunden sein können. Außerdem können weitere aliphatische Reste oder Halogen-Atome an die Ringe angebunden sein.

45 [0046] Für die Verbindung (III) steht besonders bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formeln (IIIc) und (IIId)



(IIIc)



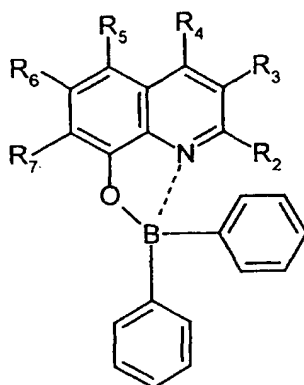
(IIIId)

worin

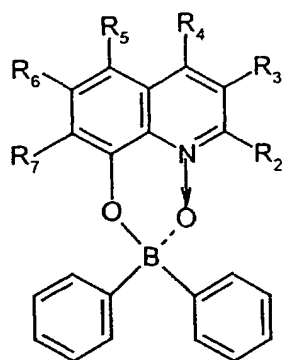
R_1 für gegebenenfalls substituiertes (C_6-C_{10})-Aryl oder Halogen steht,

R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C_1-C_{16})-Alkyl oder Halogen oder Sulfonamid oder Cyano oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-
gruppe stehen.

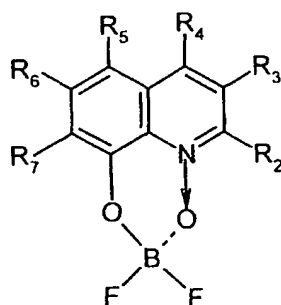
[0047] Für die Verbindung (III) steht ganz besonders bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formeln (IIIe), (IIIf) und (IIIg).



(IIIe)



(III f)



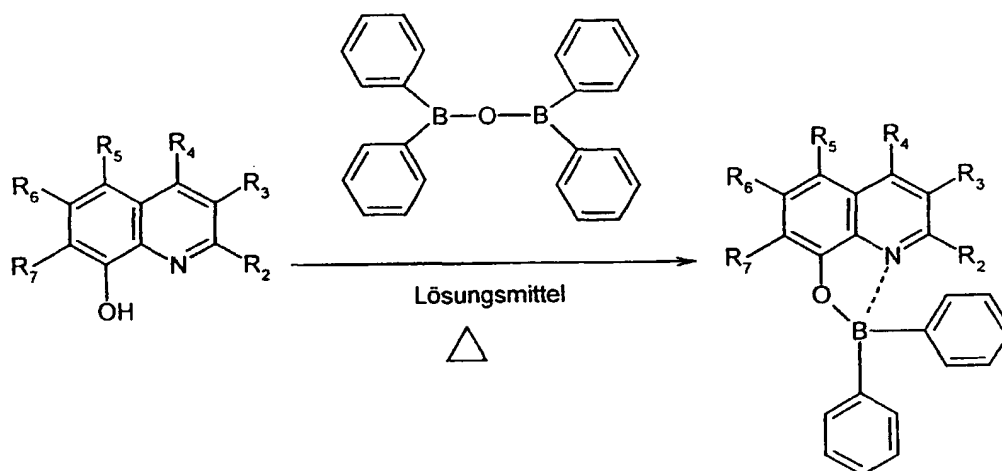
(III g)

worin

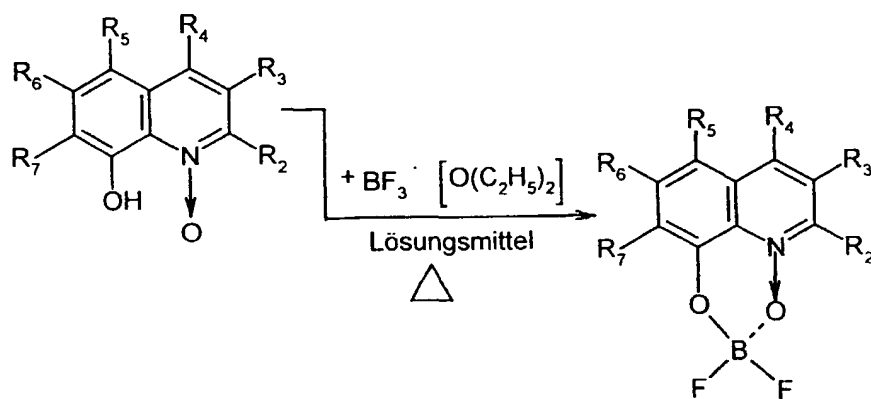
R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 und R_7 unabhängig voneinander insbesondere für Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes (C_1 - C_{12})-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl oder 4-Ethyl-1-methyloctyl, oder Chlor oder ein Sulfonamidrest oder Cyano oder eine substituierte Aminogruppe stehen.

[0048] Derartige Verbindungen und deren Herstellung sind in der Analytik als fluoreszierende Verbindungen bekannt und werden beispielsweise beschrieben in E. Hohaus, F. Umland; Chem. Ber. 102, 4025-4031 (1969).

[0049] Als allgemeines Syntheschema, das sich nur in der Wahl des Lösungsmittels unterscheidet kann angegeben werden:



oder

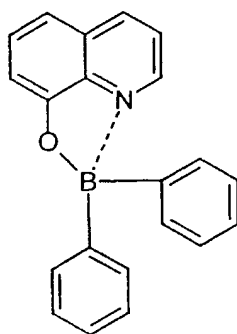


[0050] Beispielhaft für die Verbindung (III) seien die folgenden Verbindungen genannt:

5

10

B1)

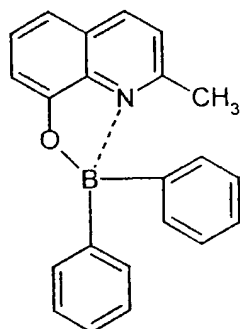


15

20

25

B2)

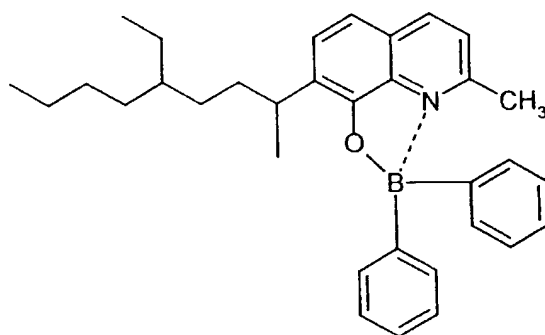


30

35

40

B3)



45

50

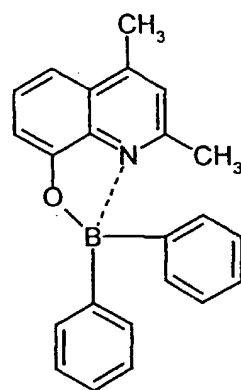
55

5

10

15

B4)

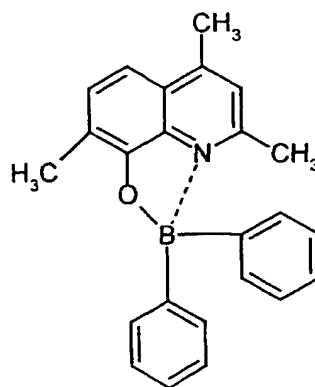


20

25

30

B5)

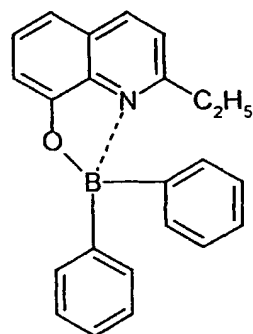


35

40

45

B6)



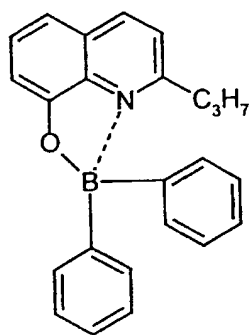
50

55

5

10

B7)

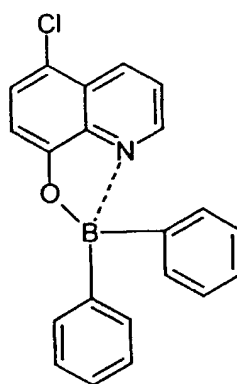


15

20

25

B8)



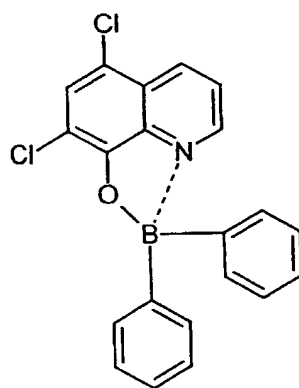
30

35

40

45

B9)



50

55

5

10

15

20

25

30

35

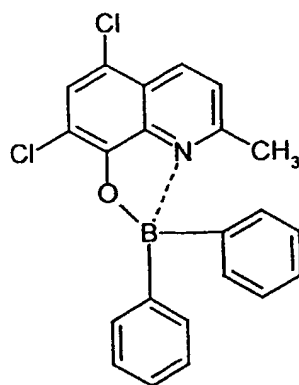
40

45

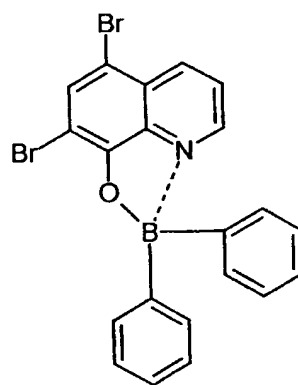
50

55

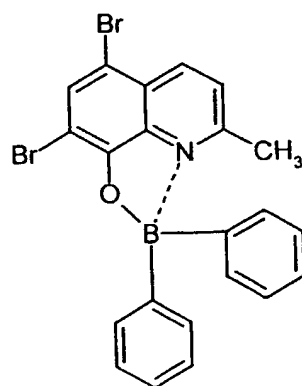
B10)



B11)



B12)



5

10

15

20

25

30

35

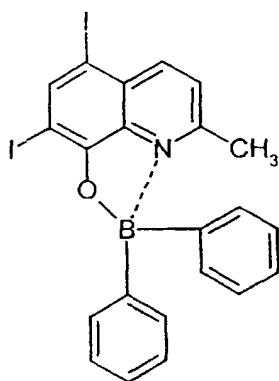
40

45

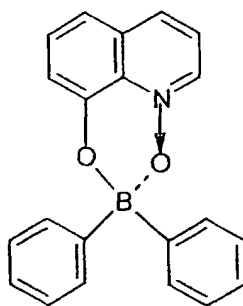
50

55

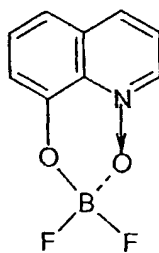
B13)



B14)



B15)



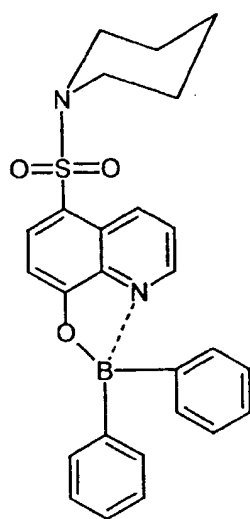
5

10

15

20

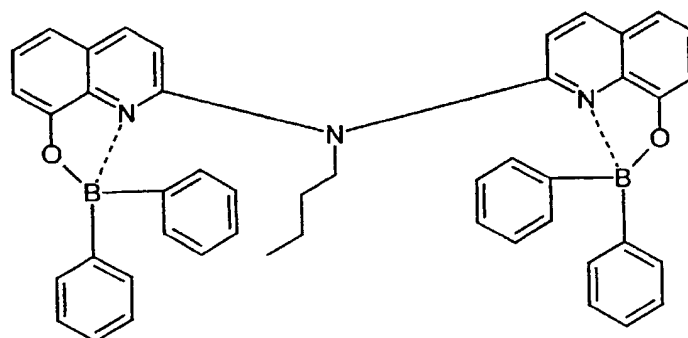
B16)



25

30

B17)

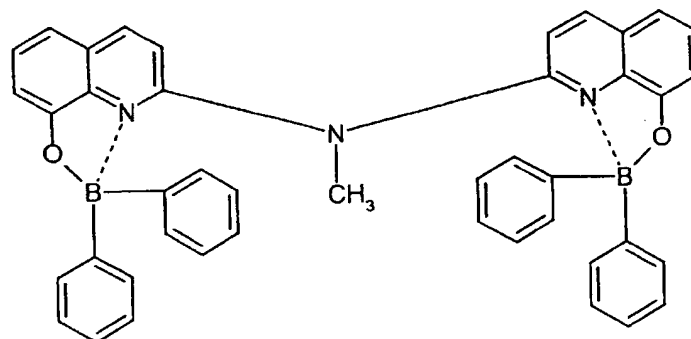


35

40

45

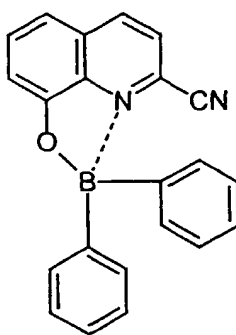
B18)



50

55

B19)



[0051] Es können eine oder mehrere Verbindungen der Formeln B1 bis B19 eingesetzt werden.

[0052] Die 8-Hydroxychinolin-Liganden sind teilweise käuflich bzw. können nach bekannten organisch-chemischen Verfahren hergestellt werden (R.G.W. Hallingshead, Vol.1, Chap.6, Butterworths, London (1954)).

[0053] Zur Herstellung des elektrolumineszierenden Elements wird der Bor-Komplex sowie gegebenenfalls die tertiäre Aminoverbindung und der Binder in einem geeigneten Lösemittel gelöst und durch Gießen, Rakeln oder Spincoating auf eine geeignete Unterlage aufgebracht. Der Bor-Komplex kann gegebenenfalls aber auch separat als Schicht durch einen Aufdampfprozess aufgebracht werden. Bei der Unterlage kann es sich z.B. um Glas oder ein Kunststoffmaterial handeln, das mit einer transparenten Elektrode versehen ist. Als Kunststoffmaterial kann z.B. eine Folie aus Polycarbonat, Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylnaphthalat, Polysulfon oder Polyimid eingesetzt werden.

[0054] Als transparente Elektroden sind geeignet

a) Metalloxide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA), Zinkoxid, dotiertes Zinnoxid, dotiertes Zinkoxid, etc.,

b) semi-transparente Metallfilme, z.B. Au, Pt, Ag, Cu etc.,

c) leitfähige Polymerfilme wie Polyaniline, Polythiophene, etc.

[0055] Die Metalloxid- und die semitransparenten Metallfilmelektroden werden durch Techniken wie Aufdampfen, Auf-sputtern, Platinierung, etc., in dünner Schicht aufgebracht. Die leitfähigen Polymerfilme werden durch Techniken wie Spincoaten, Casting, Rakeln etc. aus der Lösung aufgebracht.

[0056] Die Dicke der transparenten Elektrode beträgt 3 nm bis etwa mehrere μm , vorzugsweise 10 nm bis 500 nm.

[0057] Die elektrolumineszierende Schicht wird direkt auf die transparente Elektrode oder auf eine gegebenenfalls vorhandene ladungstransportierende Schicht als dünner Film aufgebracht. Die Dicke des Films beträgt 10 bis 500 nm, vorzugsweise 20 bis 400 nm, besonders bevorzugt 50 bis 250 nm.

[0058] Auf die elektrolumineszierende Schicht kann eine weitere ladungstransportierende Schicht eingefügt werden, bevor eine Gegenelektrode aufgebracht wird.

[0059] Eine Zusammenstellung von geeigneten ladungstransportierenden Zwischenschichten, bei denen es sich um loch- und/oder elektronenleitenden Materialien handeln kann, die in polymerer oder niedermolekularer Form gegebenenfalls als Blend vorliegen können, ist in EP-A 0 532 798 aufgeführt. Besonders geeignet sind speziell substituierte Polythiophene, die über lochtransportierende Eigenschaften verfügen. Sie sind beispielsweise in EP-A 0 686 662 beschrieben.

[0060] Der Gehalt an niedermolekularem Lochleiter in einem polymeren Binder ist im Bereich von 2 bis 97 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 85 Gew.-%. Die lochinjizierenden bzw. lochleitenden Zonen können mit verschiedenen Methoden deponiert werden.

[0061] Filmbildende Lochleiter können auch in reiner Form (100 %ig) eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch die lochinjizierende bzw. lochleitende Zone Anteile einer elektrolumineszierenden Substanz enthalten.

[0062] Blends, die ausschließlich aus niedermolekularen Verbindungen bestehen, können aufgedampft werden; lösliche und filmbildende Blends, die neben niedermolekularen Verbindungen auch einen Binder enthalten können, können aus einer Lösung z.B. mittels Spin-Coating, Gießen, Rakeln deponiert werden.

[0063] Es ist auch möglich, emittierende und/oder elektronenleitende Substanzen in einer separaten Schicht auf die lochleitende Schicht aufzubringen. Dabei kann eine emittierende Substanz auch der die Verbindung (II) enthaltenden

Schicht zudotiert ("Dopant") und zusätzlich eine elektronenleitende Substanz aufgebracht werden. Eine elektrolumineszierende Substanz kann auch der elektroneninjizierenden bzw. elektronenleitenden Schicht zugesetzt werden.

[0064] Der Gehalt an niedermolekularen Elektronenleitern im polymeren Binder ist im Bereich von 2 bis 95 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 85 Gew.-%. Filmbildende Elektronenleiter können auch in reiner Form (100 %ig) eingesetzt werden.

[0065] Die Gegenelektrode besteht aus einer leitfähigen Substanz, die transparent sein kann. Vorzugsweise eignen sich Metalle, z.B. Al, Au, Ag, Mg, In, etc. oder Legierungen und Oxide dieser, die durch Techniken wie Aufdampfen, Aufputtern, Platinierung aufgebracht werden können.

[0066] Die erfindungsgemäße Anordnung wird durch zwei elektrische Zuführungen (z.B. Metalldrähte) mit den beiden Elektroden in Kontakt gebracht.

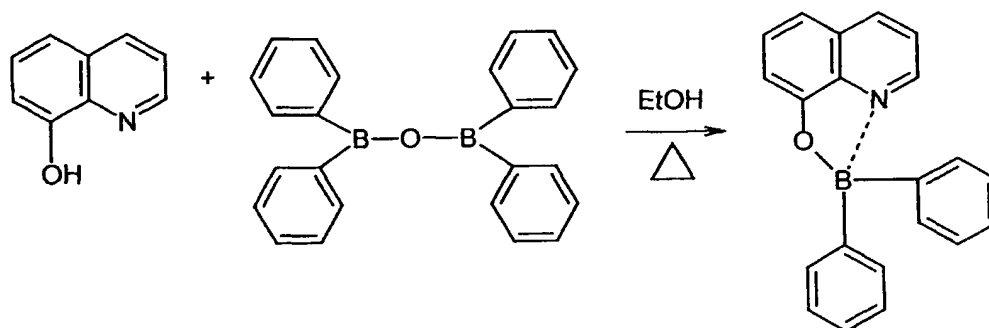
[0067] Die Anordnungen emittieren beim Anlegen einer Gleichspannung im Bereich von 0,1 bis 100 Volt Licht der Wellenlänge von 200 bis 2000 nm. Sie zeigen im Bereich von 200 bis 2000 nm Photolumineszenz.

[0068] Die erfindungsgemäßen Anordnungen sind zur Herstellung von Einheiten zur Beleuchtung und zur Informationsdarstellung geeignet.

Beispiele

Beispiel 1

[0069]



[0070] 0,5 g (3,44 mmol) frisch umkristallisiertes 8-Hydroxychinolin wird zusammen mit 1,19 g (3,44 mmol) Diphenylborinsäureanhydrid in 120 ml absolutem Ethanol vorgelegt und unter N₂-Schutzgas 2 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Aus der gelb-grün fluoreszierenden Lösung fällt nach einigen Stunden nach dem Abkühlen ein gelber Feststoff aus, der sich anschließend nochmal aus Ethanol heraus umkristallisieren läßt. Man erhält nach dem Trocknen 0,94 g (≅ 88,4 % d. Th.) eines intensiv gelben Feststoffes. Dieser zeigt eine intensiv gelb-grüne Festkörperfluoreszenz und ist in ausreichendem Maße in Methanol löslich.

Beispiel 2**[0071]**

5

10

15

20

25

30

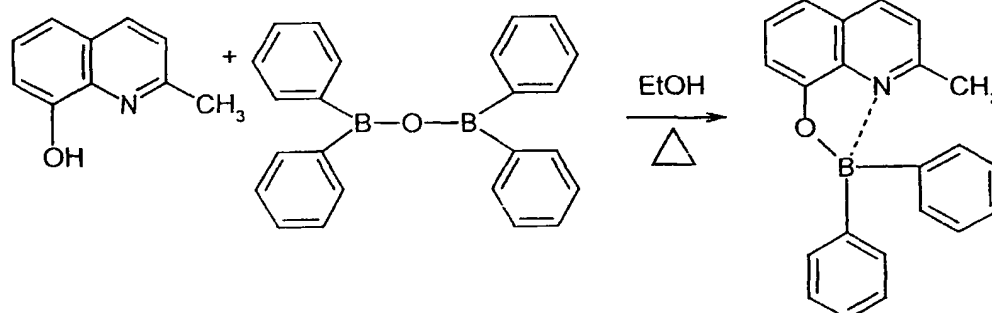
35

40

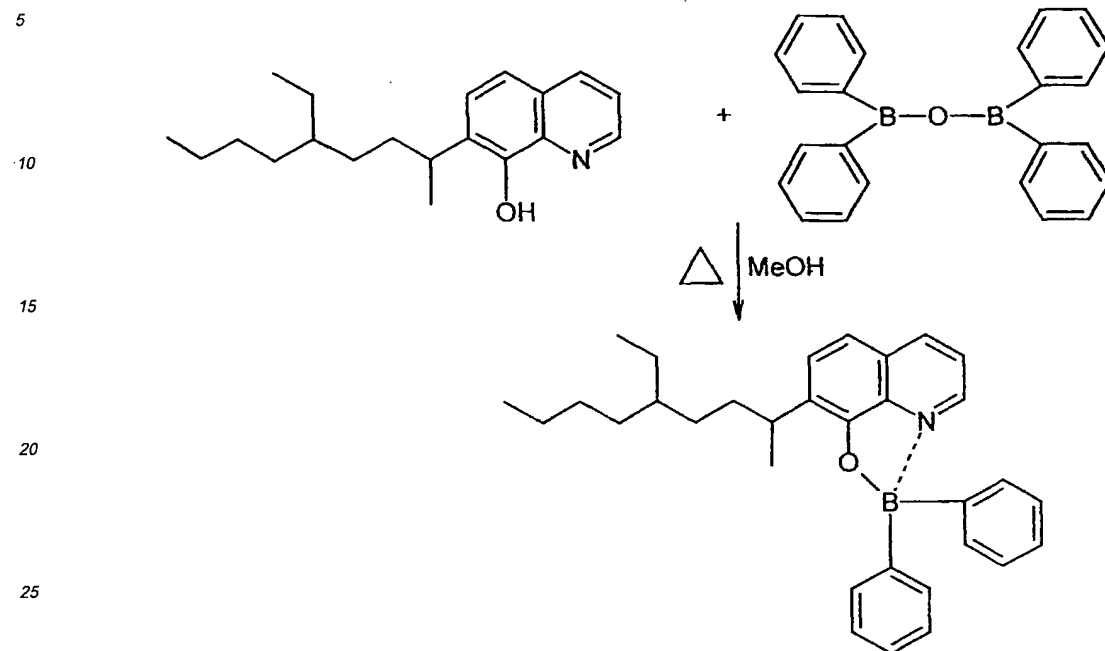
45

50

55



[0072] 0,5 g (3,14 mmol) frisch umkristallisiertes 8-Hydroxychinaldin wird zusammen mit 1,09 g (3,14 mmol) Diphenylborinsäureanhydrid in 50 ml absolutem Ethanol vorgelegt und unter N₂-Schutzgas 6 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Aus der gelb-grün fluoreszierenden Lösung fällt nach einigen Stunden nach dem Abkühlen ein gelber Feststoff aus, der sich anschließend nochmal aus Ethanol heraus umkristallisieren läßt. Man erhält nach dem Trocknen 0,9 g (\approx 88,7 % d. Th.) eines intensiv gelben Feststoffes. Dieser zeigt eine intensiv gelb-grüne Festkörperfluoreszenz und ist in ausreichendem Maße in Methanol löslich.

Beispiel 3**[0073]**

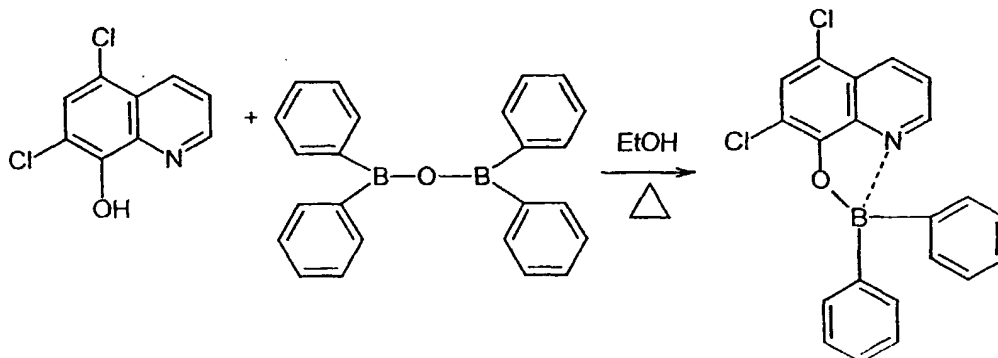
35 **[0074]** 1 g (3,34 mmol) durch vorherige Säulenchromatographie gereinigtes 7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinolin wird zusammen mit 1,16 g (3,34 mmol) Diphenylborinsäureanhydrid in 100 ml absolutem Methanol vorgelegt und unter N₂-Schutzgas 7 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Man erhält einen gelb-grün fluoreszierenden Reaktionsansatz, der am Rotationsverdampfer eingeeengt wird. Nach chromatographischer Reinigung des Rohproduktes erhielt man 0,8 g (51 % d. Th.) des intensiv gelb-grün fluoreszierenden Produkts.

40

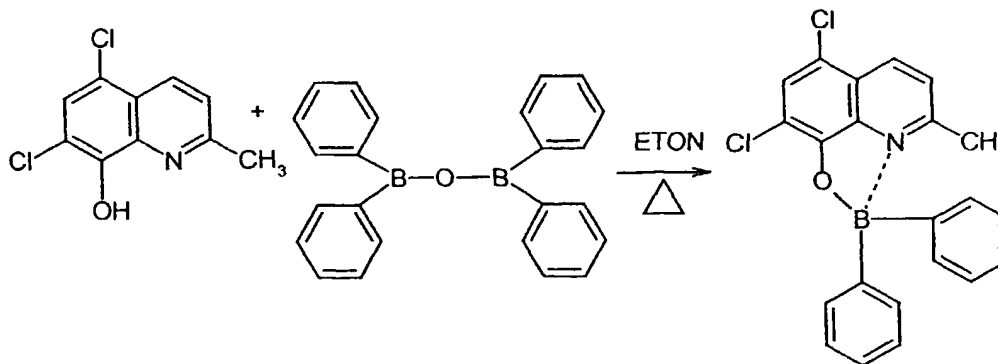
45

50

55

Beispiel 4**[0075]**

[0076] 0,6 g (2,8 mmol) frisch umkristallisiertes 5,7-Dichlor-8-Hydroxychinolin wird zusammen mit 0,97 g (2,8 mmol) Diphenylborinsäureanhydrid in 250 ml absolutem Ethanol vorgelegt und unter N₂-Schutzgas 4 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Aus der gelb-grün fluoreszierenden Lösung fällt ein gelber Feststoff aus, der sich anschließend nochmal aus Ethanol heraus umkristallisieren läßt. Man erhält nach dem Trocknen 1 g (≙ 94,5 % d. Th.) eines intensiv gelben Feststoffes. Dieser zeigt eine intensiv gelb-grüne Festkörperfluoreszenz und ist in ausreichendem Maße in Methanol und Ethanol löslich.

Beispiel 5**[0077]**

[0078] 0,7 g (3,06 mmol) frisch umkristallisiertes 5,7-Dichlor-8-Hydroxychinaldin wird zusammen mit 1,06 g (3,06 mmol) Diphenylborinsäureanhydrid in 100 ml absolutem Ethanol vorgelegt und unter N₂-Schutzgas 8 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Aus der gelb-grün fluoreszierenden Lösung fällt ein gelber Feststoff aus, der sich anschließend nochmal aus Ethanol heraus umkristallisieren läßt. Man erhält nach dem Trocknen 1,19 g (≙ 91,7 % d. Th.) eines intensiv zitronen-gelben Feststoffes. Dieser zeigt eine intensiv gelb-grüne Festkörperfluoreszenz und ist in ausreichendem Maße in Methanol löslich.

Beispiel 6

[0079]

5

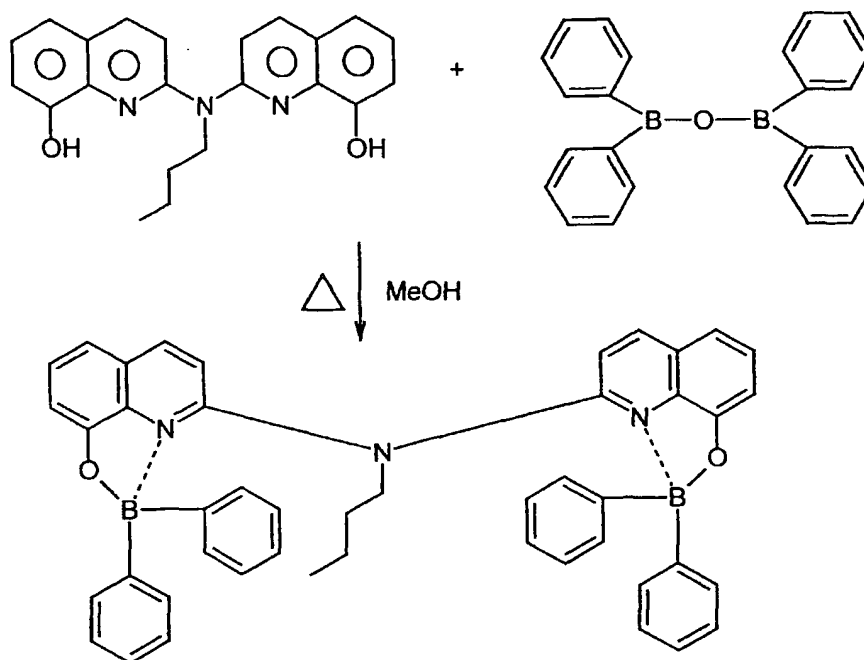
10

15

20

25

30



35

[0080] 1 g (2,78 mmol) N-Butyl-2,2'-imino-bis(8-hydroxyquinolin) wird zusammen mit 1,92 g (5,56 mmol) Diphenylborinsäureanhydrid in 50 ml absolutem Methanol vorgelegt und unter N₂-Schutzgas 5 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Aus der gelb fluoreszierenden Lösung fällt nach einigen Stunden nach dem Abkühlen ein zitronengelber Feststoff aus, der sich anschließend nochmal aus Ethanol heraus umkristallisieren läßt. Man erhält nach dem Trocknen 1,29 g (\approx 67,5 % d. Th.) eines intensiv zitronengelben Feststoffes. Dieser zeigt eine intensiv gelbe Festkörperfluoreszenz und ist in ausreichendem Maße in Methanol löslich.

40

Beispiele: Physikalischer Teil**Beispiel 1**

45

[0081] Die Substanz B1 wurde in Dichlorethan gelöst, so daß die Extinktion bei 400 nm in einer 10 mm Quarzküvette $E=0,05$ beträgt. Von dieser Lösung wurde ein Fluoreszenz- und ein Anregungsspektrum an einem Fluoreszenzspektrometer (Edinburgh, FS900) aufgenommen. Das Maximum des Anregungsspektrums liegt bei 372 nm, das Maximum der Emission bei 500 nm. Die Quantenausbeute der Substanz in Dichlorethan bei Anregung $\lambda_{\text{ex}} = 372$ nm beträgt $\phi = 0,34$.

50

Beispiel 2

[0082] Wie in Beispiel 1 wurde mit der Substanz B₂ verfahren. Das Maximum des Anregungsspektrums liegt bei 372 nm, das Maximum der Emission bei 500 nm. Die Quantenausbeute der Substanz in Dichlorethan bei Anregung $\lambda_{\text{ex}} = 372$ nm beträgt $\phi = 0,40$.

55

Beispiel 3

[0083] Wie in Beispiel 1 wurde mit der Substanz B₉ verfahren. Das Maximum des Anregungsspektrums liegt bei 410

nm, das Maximum der Emission bei 533 nm. Die Quantenausbeute der Substanz in Dichlorethan bei Anregung $\lambda_{ex} = 410$ nm beträgt $\phi = 0,094$.

Beispiel 4

5

[0084] Wie in Beispiel 1 wurde mit der Substanz B11 verfahren. Das Maximum des Anregungsspektrums liegt bei 411 nm, das Maximum der Emission bei 536 nm. Die Quantenausbeute der Substanz in Dichlorethan bei Anregung $\lambda_{ex} = 411$ nm beträgt $\phi = 0,056$.

10 Beispiel 5

[0085] Die erfindungsgemäße Substanz B1 wird zum Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED) genutzt. Bei der Herstellung der OLED wird folgendermaßen vorgegangen:

15

1. Reinigung des ITO-Substrats

ITO-beschichtetes Glas (Merck Balzers AG, FL, Part. No. 253 674 XO) wird in 50 mm x 50 mm-große Stücke (Substrate) geschnitten. Die Substrate werden anschließend in 3 %iger wäßriger Mukasollösung im Ultrasehalbad 15 min lang gereinigt. Danach werden die Substrate mit destilliertem Wasser gespült und in einer Zentrifuge trocken geschleudert. Dieser Spül- und Trockenvorgang wird 10 mal wiederholt.

20

2. Aufbringen der [®]Baytron P-Schicht auf das ITO

Etwa 10 ml der 1,3 %igen Polyethylenedioxythiophen/Polystyrolsulphonsäure-Lösung (Bayer AG, Baytron P) werden filtriert (Millipore HV, 0,45 μ m). Das Substrat wird anschließend auf eine Lackschleuder gelegt und die filtrierte Lösung wird auf der ITO-beschichteten Seite des Substrats verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 500 U/min über den Zeitraum von 3 min abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 60 nm (Ten-

25

3. Aufbringen der lochleitenden Schicht

5 ml einer 1,5 %igen Dichlorethanlösung aus 1 Gew.-Teil Polyvinylcarbazol (BASF, Luvican), 1 Gew.-Teil Phenylamin (Agfa-Gevaert, Verbindung A1) und 1 Gew.-Teil Phenylamin (Agfa-Gevaert, A2) werden filtriert (Millipore HV, 0,45 μ m) und auf der getrockneten Baytron P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 800 U/min 30 sec lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke beträgt 150 nm.

35

4. Aufdampfen der lichtemittierenden/elektroneninjizierenden Schicht

Auf die so hergestellten zwei organischen Schichten wird eine dritte organische Schicht, nämlich die erfindungsgemäße Substanz B1, thermisch gedampft. Dies wird in einer Aufdampfanlage (Leybold, Univex 350) durchgeführt. Der Druck in der Aufdampfanlage beträgt während des Aufdampfens 10^{-3} Pa und die Aufdampfrate beträgt 2 Å/sec. Die Gesamtschichtdicke der 3 organischen Schichten beträgt 200 nm.

40

5. Aufdampfen der Metallkathode

Auf das organische Schichtsystem wird eine Metallelektrode gedampft. Dazu wird das Substrat mit dem organischen Schichtsystem nach unten auf eine Lochmaske (Lochdurchmesser 5 mm) gelegt. Aus zwei Aufdampfschiffchen werden bei einem Druck von 10^{-3} Pa parallel die Elemente Mg und Ag verdampft. Die Aufdampfzeiten betragen für Mg: 28 Å/sec. Die Dicke der aufgedampften Metallkontakte beträgt 500 nm.

45

[0086] Die beiden Elektroden der organischen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit der ITO-Elektrode, der negative Pol ist mit der MgAg-Elektrode verbunden.

50

[0087] Bereits ab einer Spannung von 2,5 Volt läßt sich mit einer Photodiode (EG&G C30809E) Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 6 Volt fließt ein Flächenstrom von 1 mA/cm² und die Elektrolumineszenz ist gut sichtbar. Der Farbton liegt bei ($x=0,302$; $y=0,4$).

Beispiel 6

55

[0088] Die erfindungsgemäße Substanz B9 wird zum Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED) genutzt.

[0089] Bei der Herstellung und bei der elektrischen Ansteuerung wird wie in Beispiel 5 beschrieben, vorgegangen, mit dem Unterschied, daß als dritte organische Schicht die erfindungsgemäße Substanz B9 auf die beiden ersten

Schichten thermisch gedampft wird. Dies wird in einer Aufdampfanlage (Leybold, Univex 350) durchgeführt. Der Druck in der Aufdampfanlage beträgt während des Aufdampfens 10^{-3} Pa und die Aufdampfrate beträgt 2 Å/sec. Die Gesamtschichtdicke der 3 organischen Schichten beträgt 200 nm.

[0090] Die beiden Elektroden der organischen LED werden über die elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit der ITO-Elektrode, der negative Pol ist mit der MgAg-Elektrode verbunden.

[0091] Bereits ab einer Spannung von 2,5 Volt läßt sich mit einer Photodiode (EG&G C30809E) Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 4 Volt fließt ein Flächenstrom von 1 mA/cm^2 und die Elektrolumineszenz ist gut sichtbar. Der CIE-Farbtton liegt bei ($x=0,412$; $y=0,482$).

10 Beispiel 7

[0092] Die erfindungsgemäße Substanz B8 wird zum Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED) genutzt.

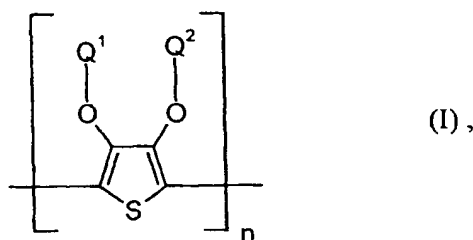
[0093] Bei der Herstellung und bei der elektrischen Ansteuerung wird wie in Beispiel 5 beschrieben, vorgegangen, mit dem Unterschied, daß als dritte organische Schicht die erfindungsgemäße Substanz B8 auf die beiden ersten Schichten thermisch gedampft wird. Dies wird in einer Aufdampfanlage (Leybold, Univex 350) durchgeführt. Der Druck in der Aufdampfanlage beträgt während des Aufdampfens 10^{-3} Pa und die Aufdampfrate beträgt 2 Å/sec. Die Gesamtschichtdicke der 3 organischen Schichten beträgt 200 nm.

[0094] Bereits ab einer Spannung von 4,5 Volt läßt sich mit einer Photodiode (EG&G C30809E) Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 12 Volt fließt ein Flächenstrom von 1 mA/cm^2 und die Elektrolumineszenz ist gut sichtbar. Die Farbe der Elektrolumineszenz ist grün-blau.

Patentansprüche

1. Elektrolumineszierende Anordnung, aufgebaut aus einem Substrat, einer Anode, einem elektrolumineszierenden Element und einer Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent ist und das elektrolumineszierende Element eine oder mehrere Zonen aus der Gruppe der lochinjizierenden Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierenden Zone, elektronentransportierenden Zone und elektroneninjizierenden Zone in der genannten Reihenfolge enthält, wobei jede der vorhandenen Zonen auch Aufgaben der anderen genannten Zonen übernehmen kann, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolumineszierende Element einen Bor-Komplex eines 8-Hydroxychinolin-Derivats enthält.

2. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende Zone ein neutrales oder kationisches Polythiophen der Formel (I) enthält,



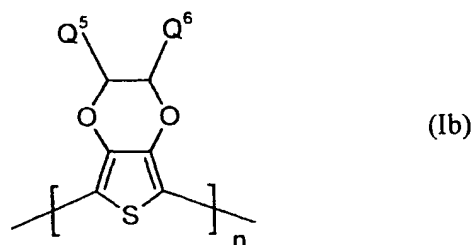
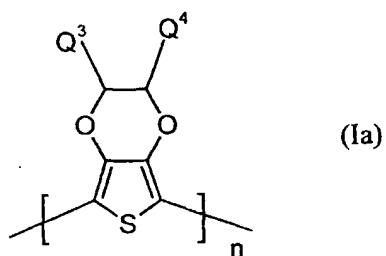
wobei

Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C_1-C_{20}) -Alkyl, CH_2OH oder (C_6-C_{14}) -Aryl stehen oder

Q^1 und Q^2 zusammen $-(CH_2)_m-CH_2-$ mit $m = 0$ bis 12, vorzugsweise 1 bis 5, (C_6-C_{14}) -Arylen bedeuten, und

n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5 000 steht.

3. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende Zone ein neutrales oder kationisches Polythiophen der Formel (Ia) oder (Ib) oder ein Gemisch enthält,



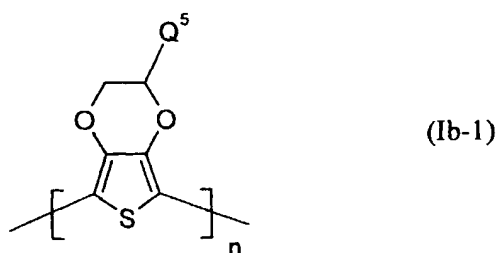
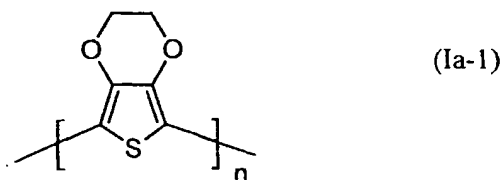
25 worin

30 Q³ und Q⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, (C₁-C₁₈)-Alkoxy oder (C₂-C₁₈)-Alkyloxy-ester steht und

35 Q⁵ und Q⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, mit jeweils mindestens einer Sulfonatgruppe substituiertes (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, (C₁-C₁₈)-Alkoxy oder (C₂-C₁₈)-Alkyloxyester steht, wobei falls Q⁵ für Wasserstoff steht, Q⁶ verschieden von Wasserstoff ist und umgekehrt,

40 n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000 steht.

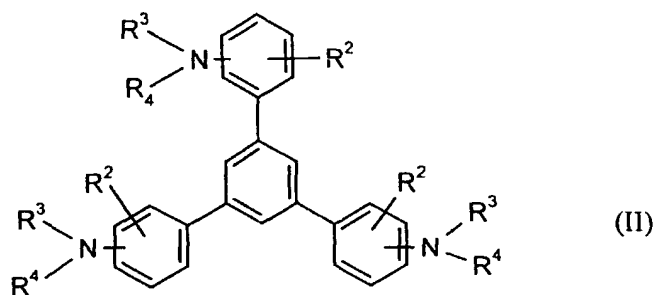
4. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen bzw. neutralen Polythiophene der Formeln (Ia-1) und (Ib-1) entsprechen,



worin

Q^5 und n in Anspruch 3 angegebene Bedeutung haben.

- 25
5. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyanionen die Anionen von polymeren Carbonsäuren und/oder polymeren Sulfonsäuren enthalten sind.
- 30
6. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Gegenion Polystyrolsulfonsäure und/oder ein Erdalkalisalz davon enthalten ist.
7. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende und/oder lochtransportierende Zone eine aromatische tertiäre Aminoverbindung der allgemeinen Formel (II) enthält
- 35



in welcher

50 R^2 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen steht,

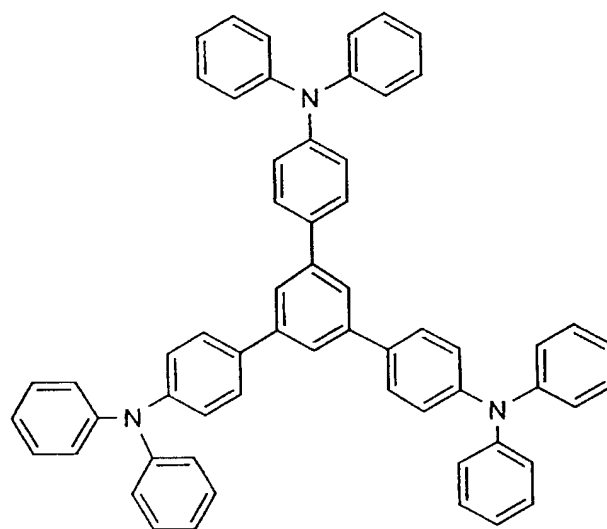
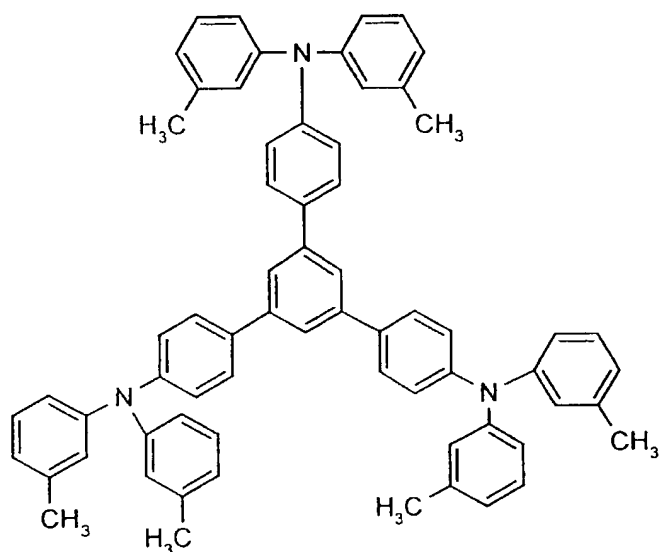
R^3 und R^4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes (C_1 - C_{10})-Alkyl, Alkoxy-carbonyl-substituiertes (C_1 - C_{10})-Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen.

- 55
8. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (II)

R^2 für Wasserstoff oder (C_1 - C_6)-Alkyl steht,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₆)-alkyl, jeweils gegebenenfalls durch (C₁-C₄)-Alkyl und/oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl-(C₁-C₄)-alkyl, Naphthyl-(C₁-C₄)-alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl stehen.

- 5 9. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die tertiäre Aminoverbindung ausgewählt ist aus den folgenden Verbindungen:



5

10

15

20

25

30

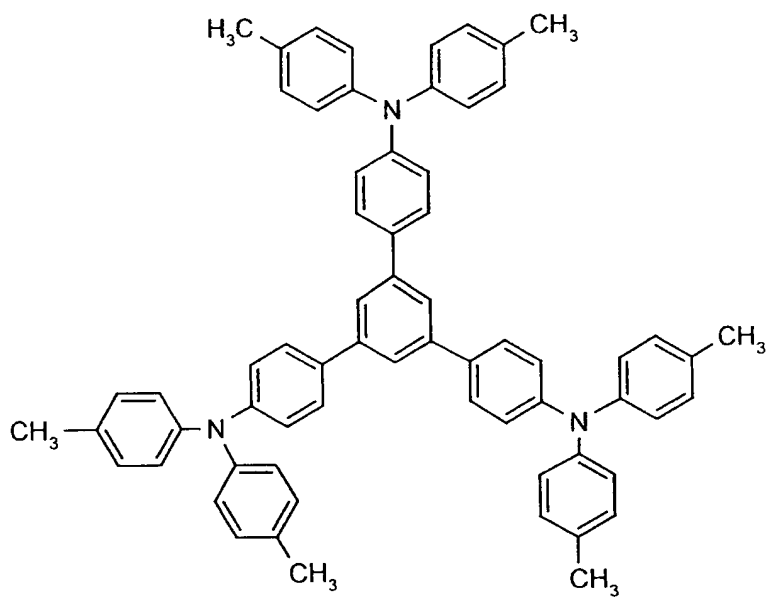
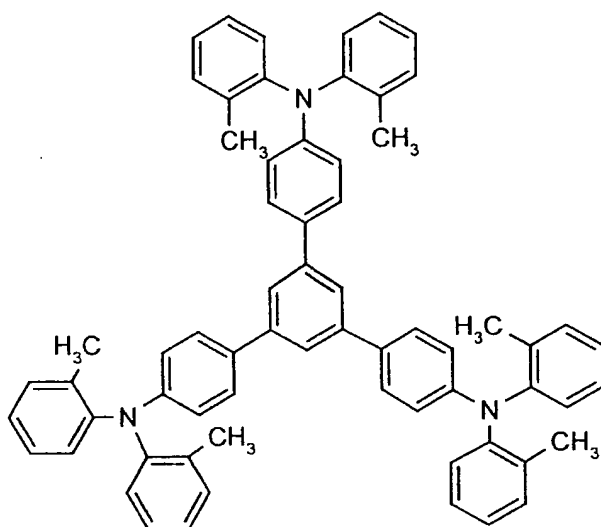
35

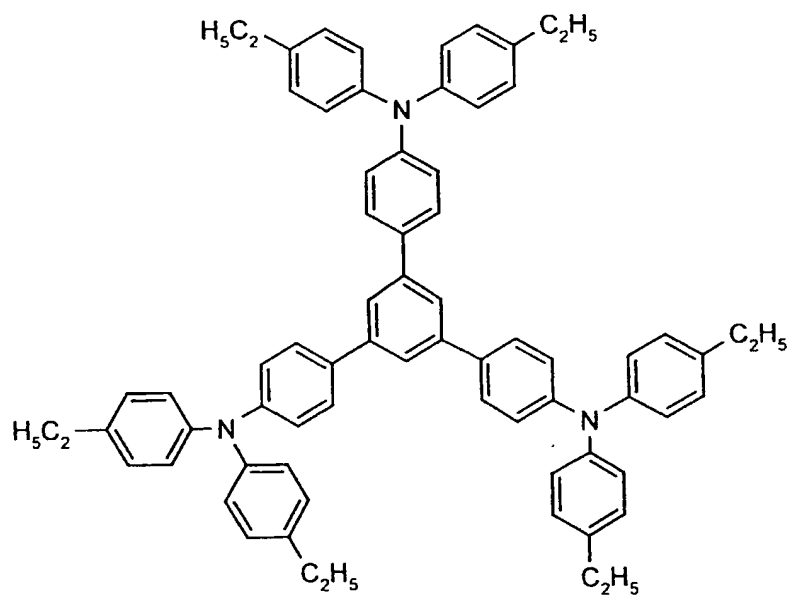
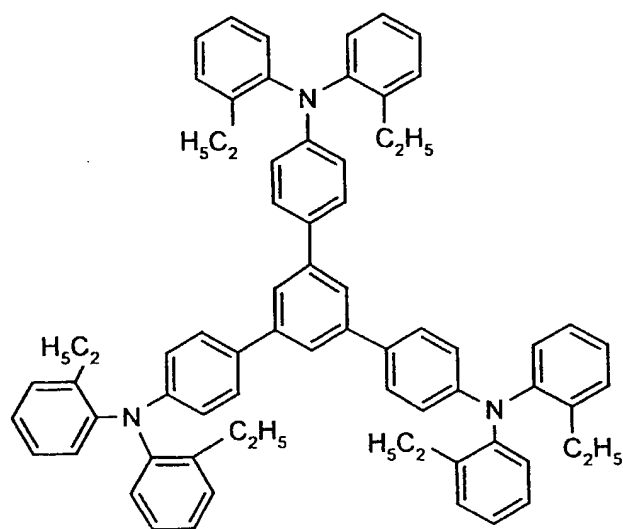
40

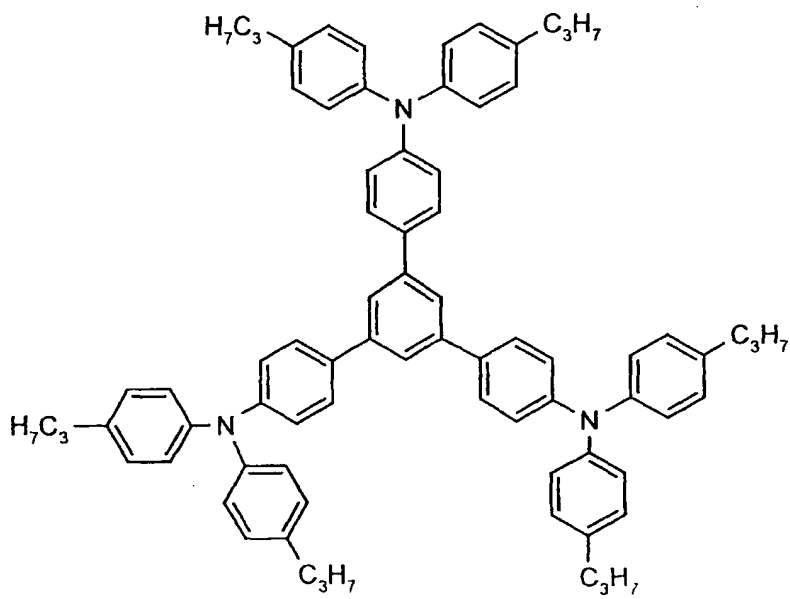
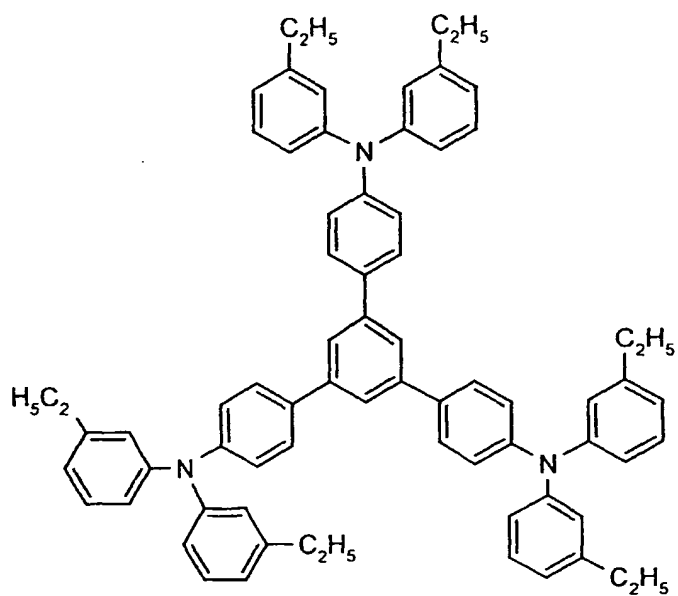
45

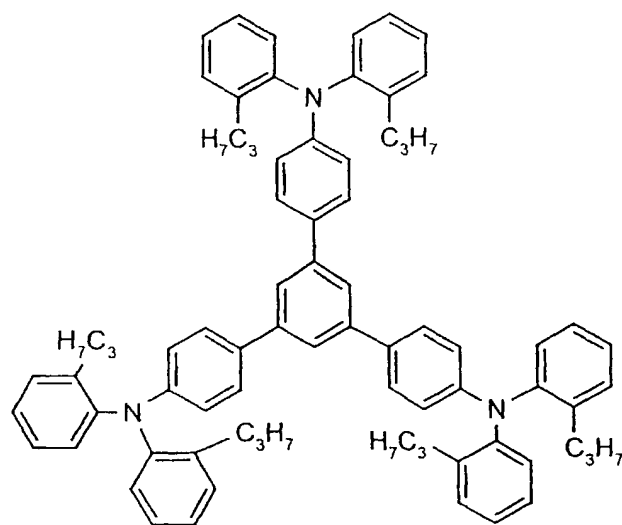
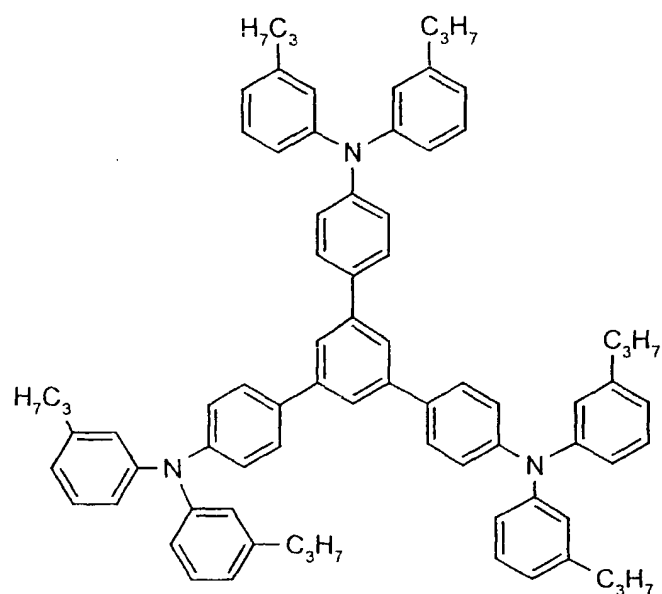
50

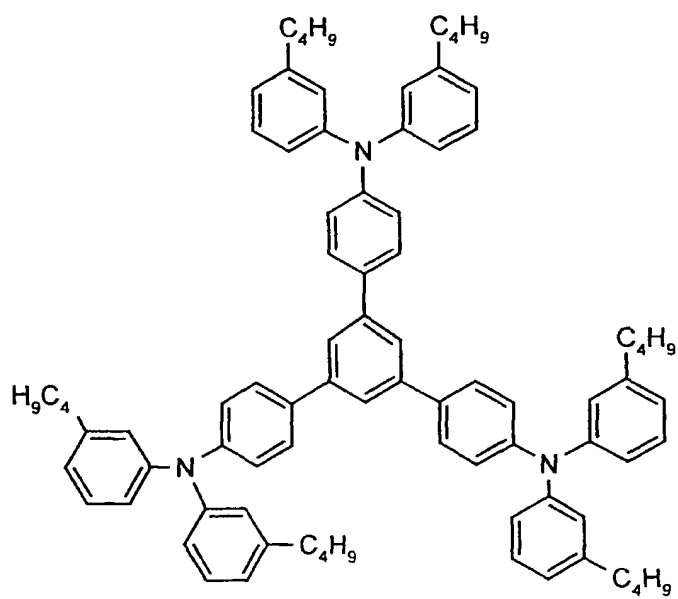
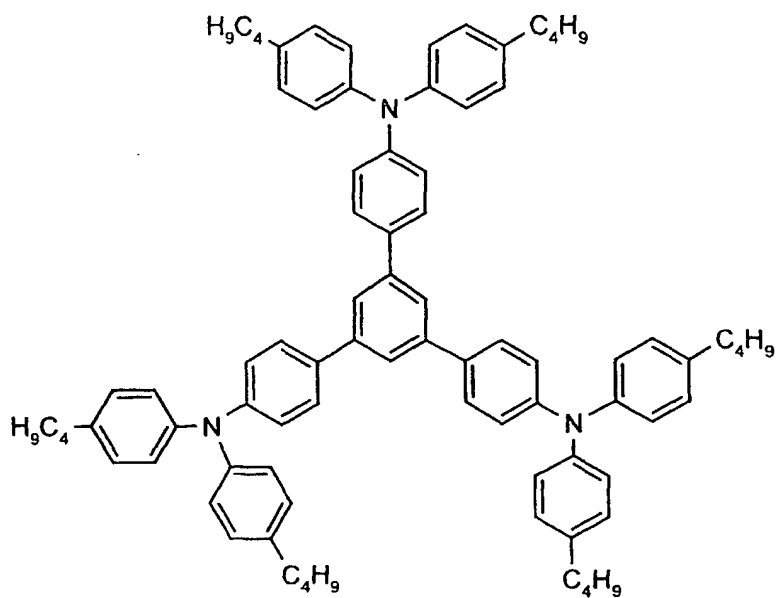
55

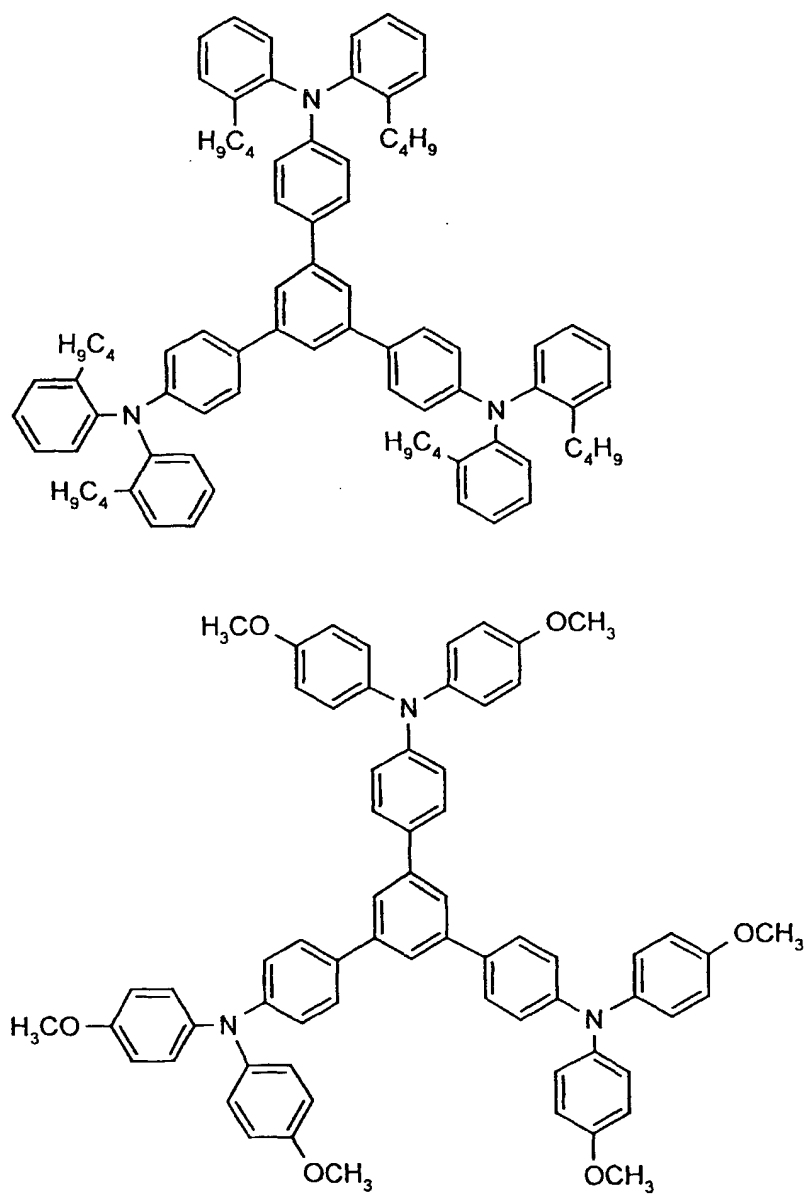


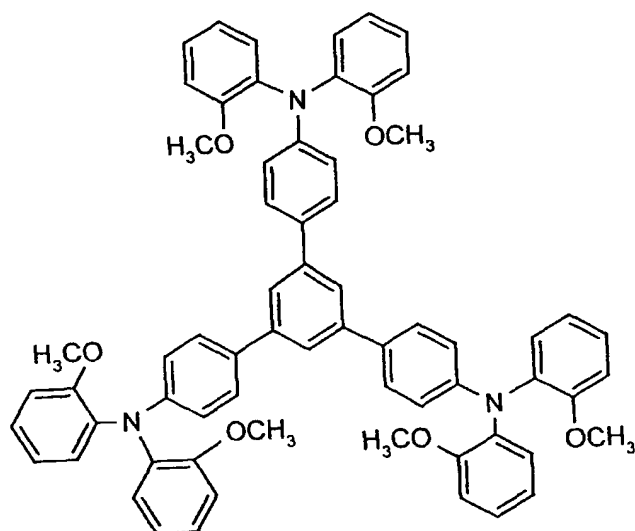
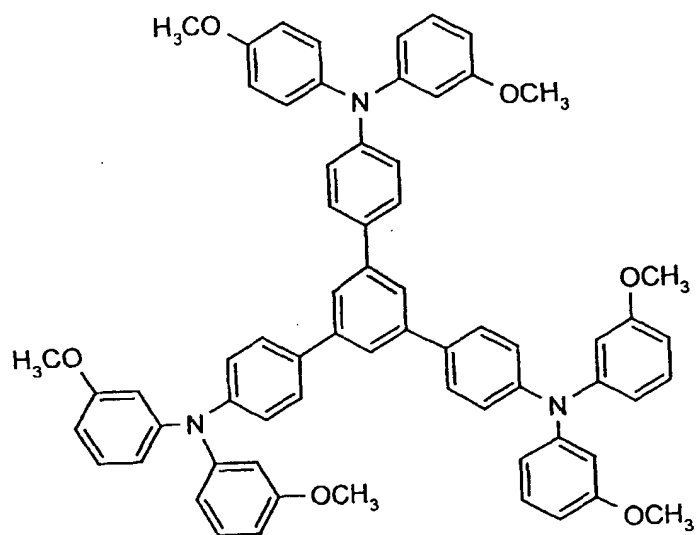


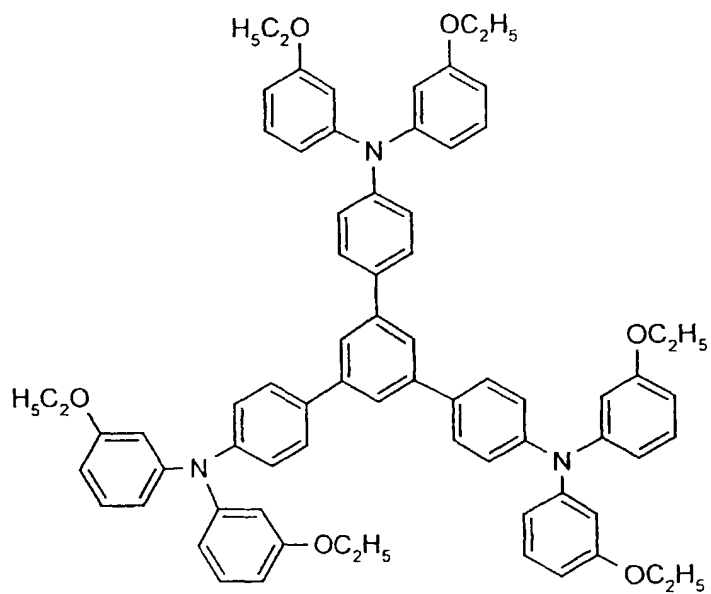
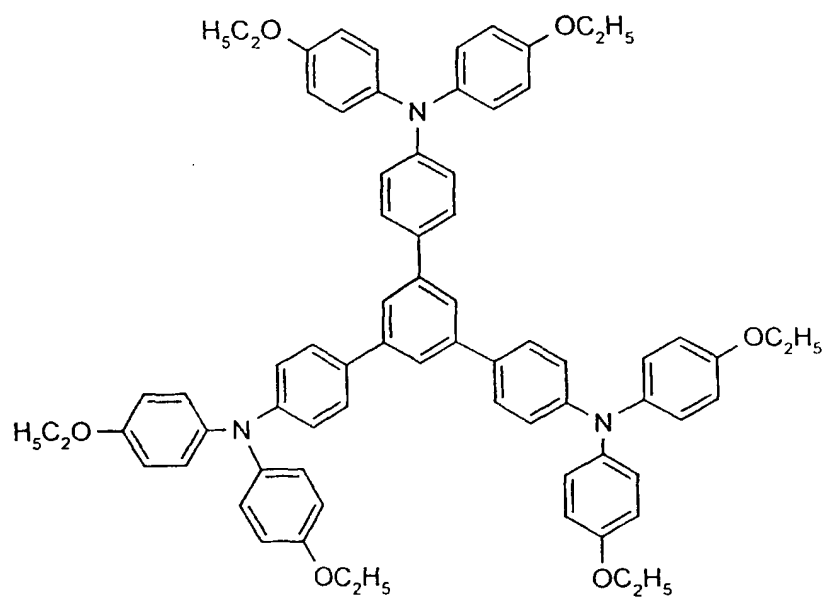


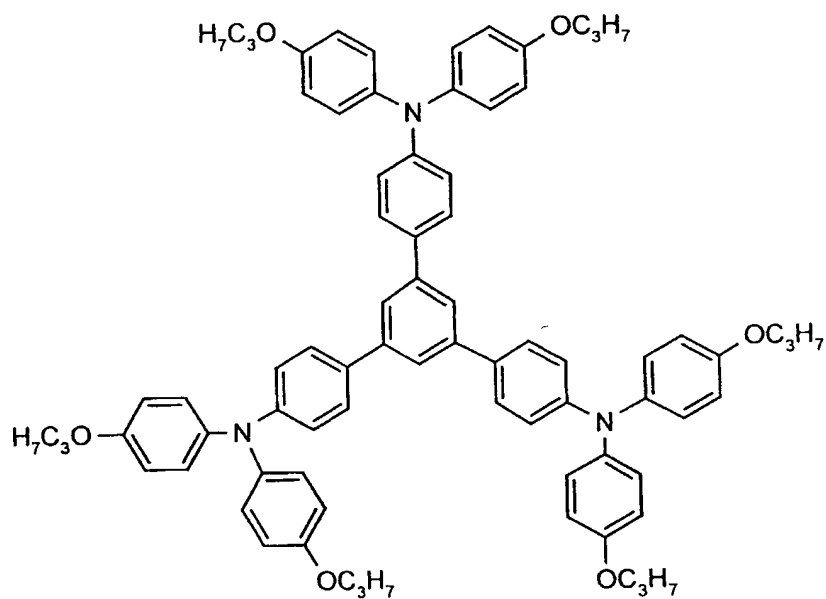
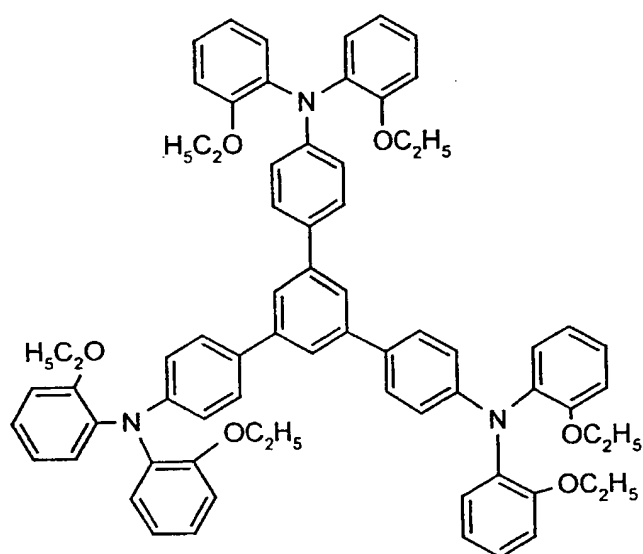


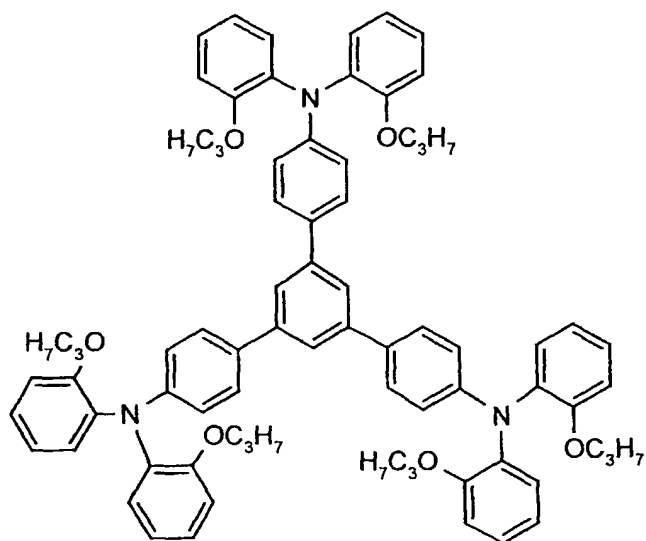
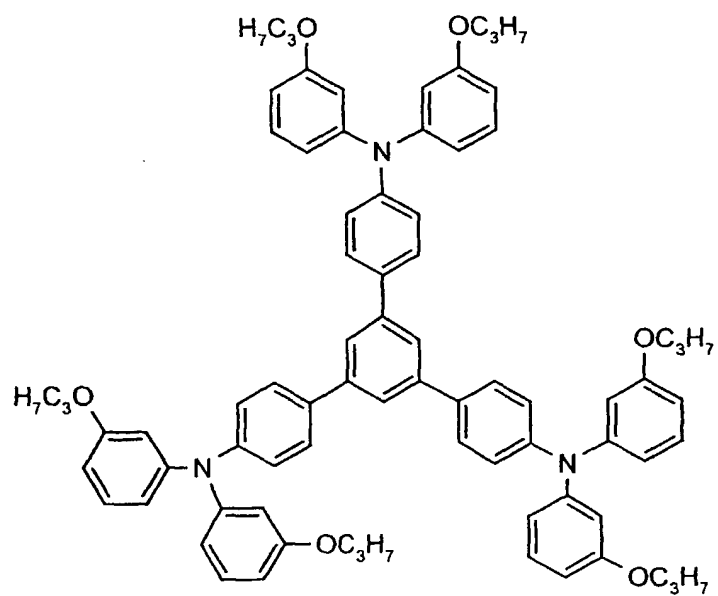


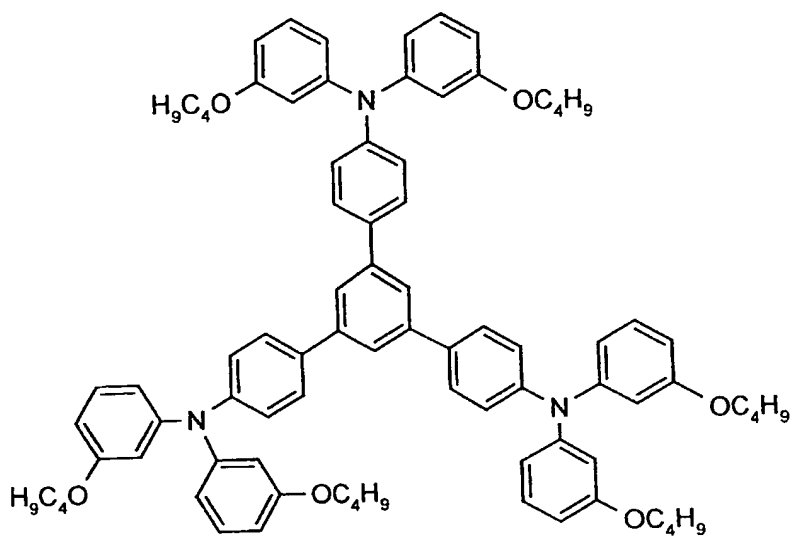
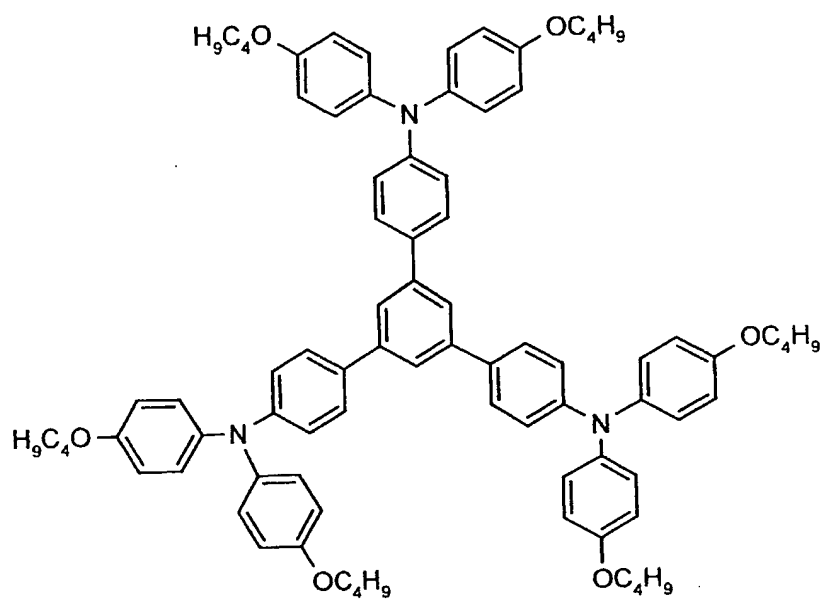


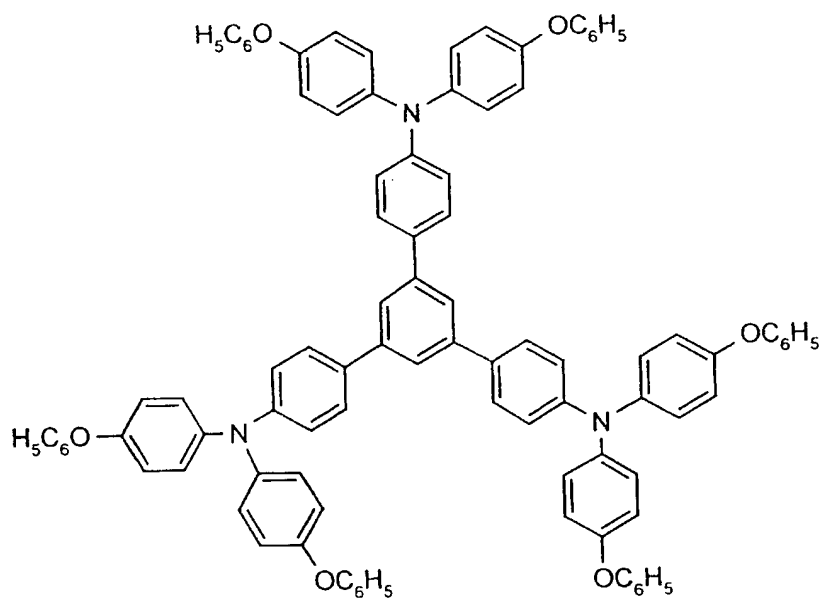
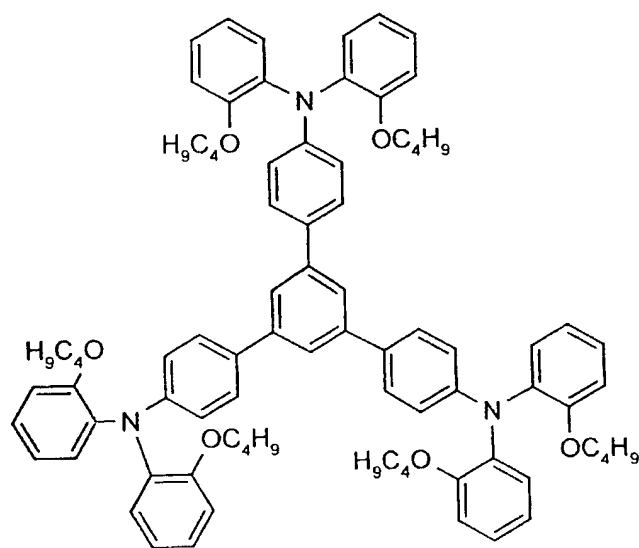


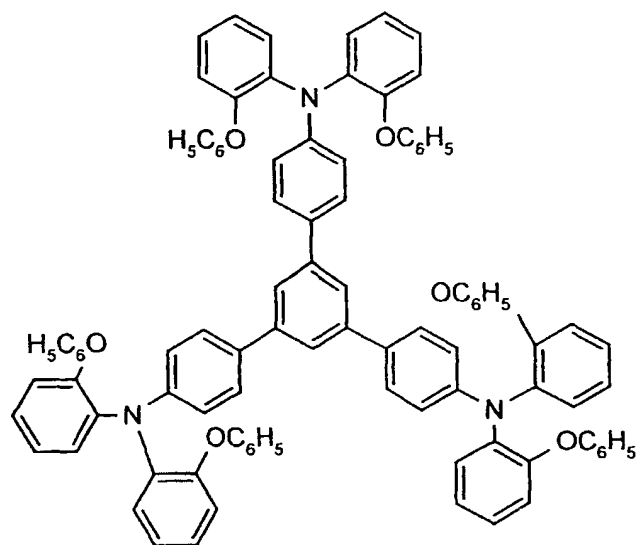
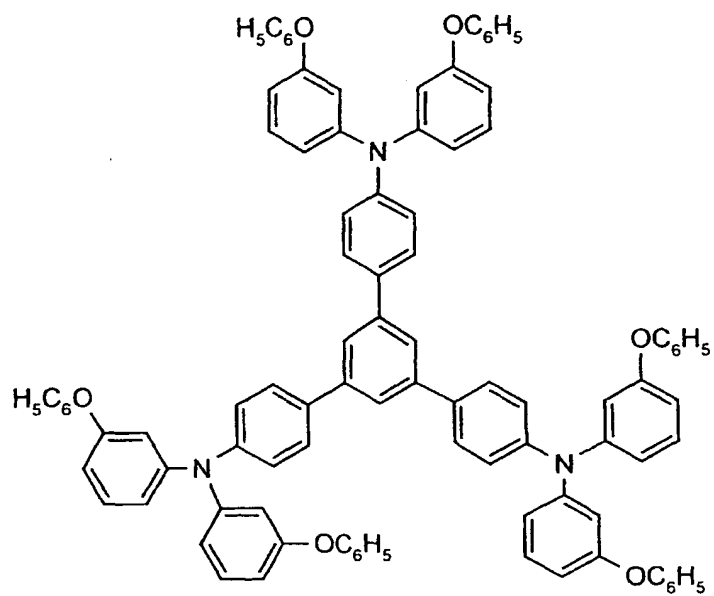


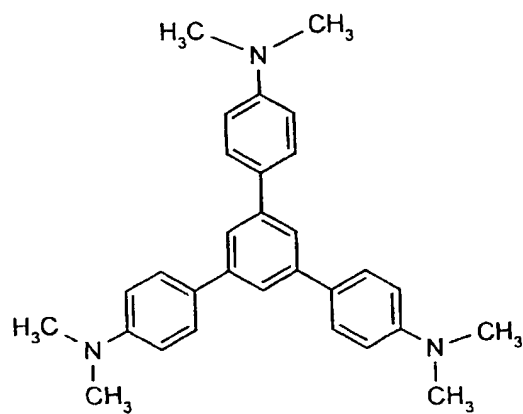
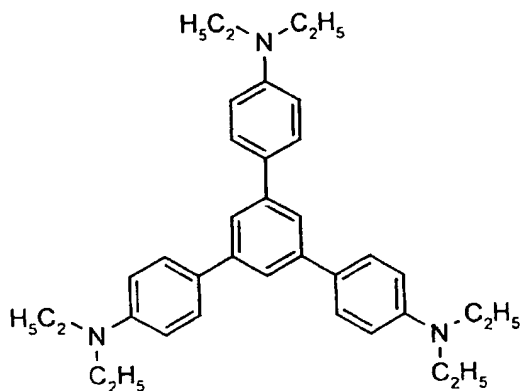
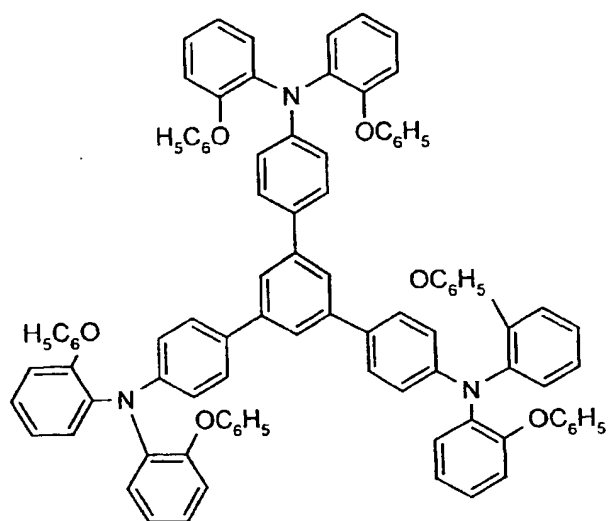


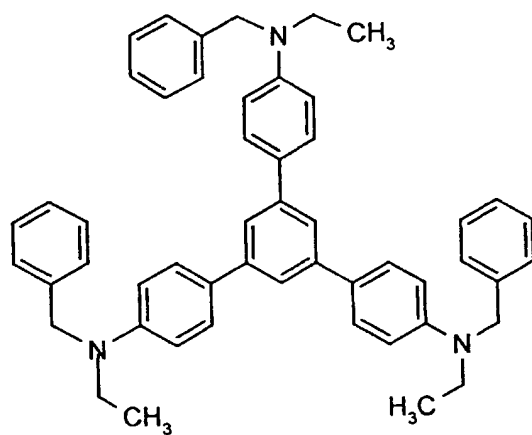
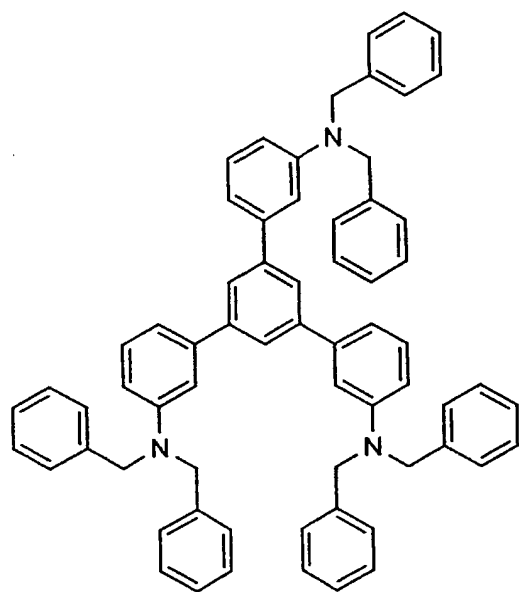


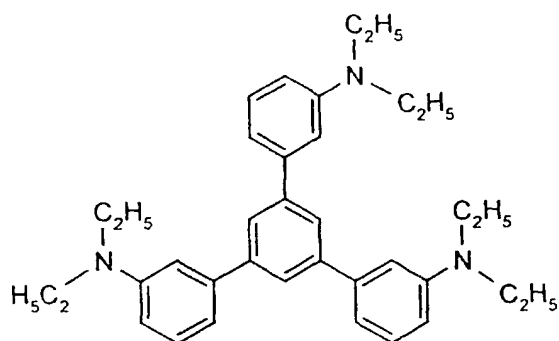
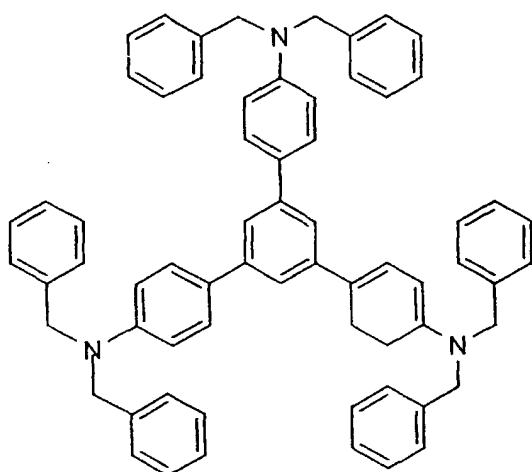




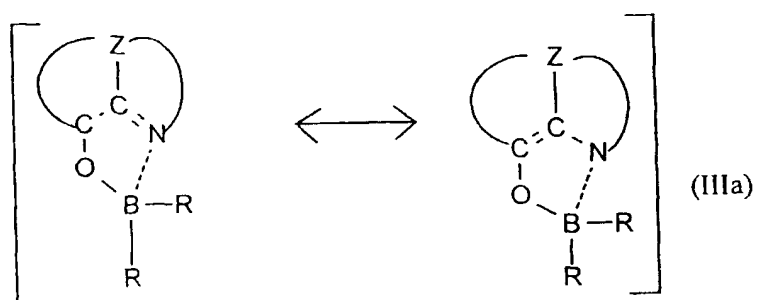


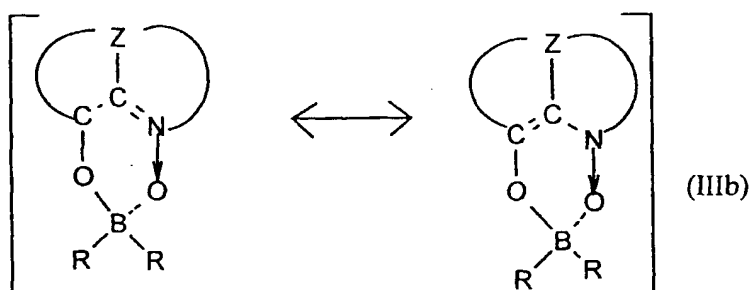






10. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bor-Komplex eine Verbindung ausgewählt aus den allgemeinen Formeln (IIIa) bis (IIIg) ist

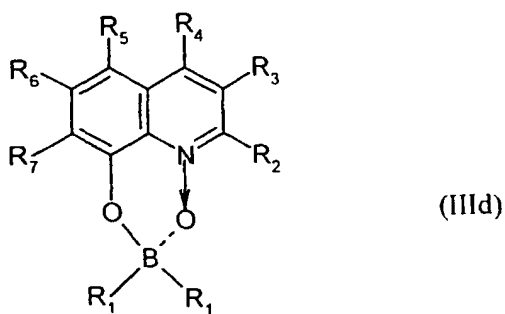
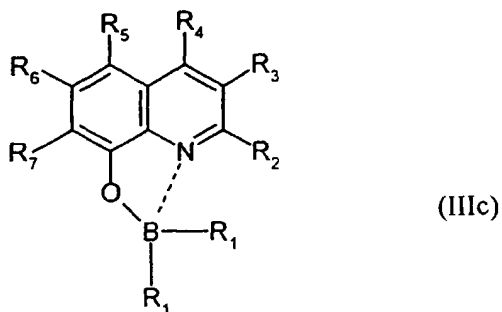




15 worin

Z für Atome steht, die eine Struktur vervollständigen, die aus wenigstens 2 kondensierten Ringen besteht,

20 R für einen Arylrest oder für ein F-Atom steht

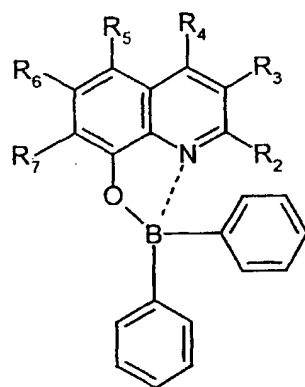


50 worin

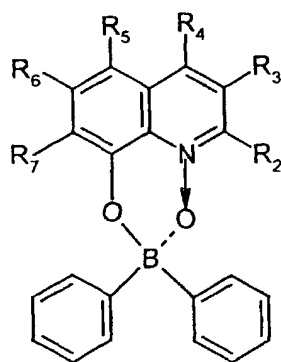
R₁ für gegebenenfalls substituiertes (C₆-C₁₀)-Aryl oder Halogen steht,

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₁₆)-Alkyl oder Halogen oder Sulfonamid oder Cyano oder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe stehen,

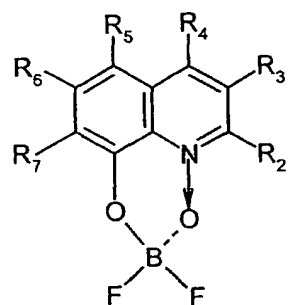
55



(IIIe)



(III f)



(IIIg)

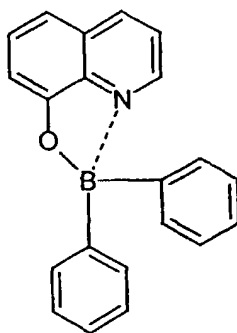
worin

R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes (C_1 - C_{12})-Alkyl oder Chlor oder ein Sulfonamidrest oder Cyano oder eine substituierte Aminogruppe stehen,

11. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der transparente Binder ausgewählt ist aus der Gruppe Polycarbonate, Polyestercarbonate, Copolymere des Styrols, Polysulfone, Polymerisate auf Basis von Vinylgruppen-haltigen Monomeren, Polyolefine, cyclische Olefincopolymere, Phenoxyharze.

12. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bor-Komplex ausgewählt ist aus Verbindungen der Gruppe

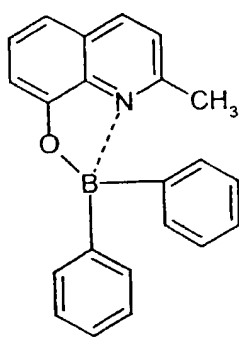
B1)



5

10

B2)

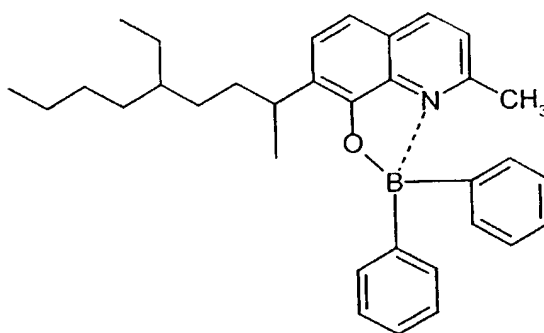


15

20

25

B3)

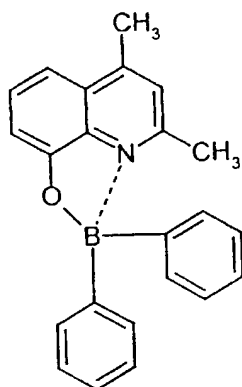


30

35

40

B4)



45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

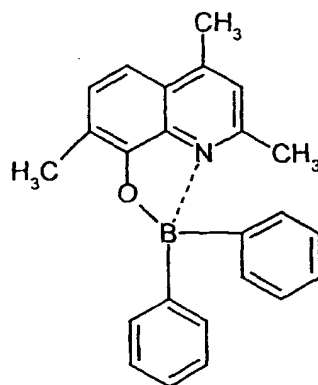
40

45

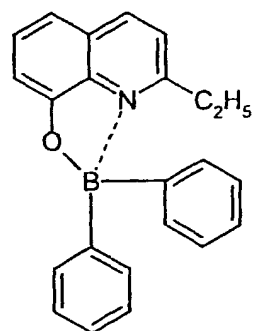
50

55

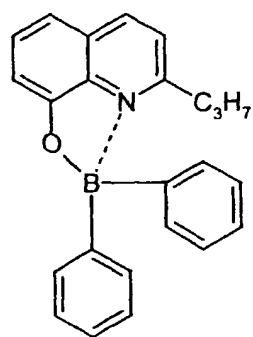
B5)



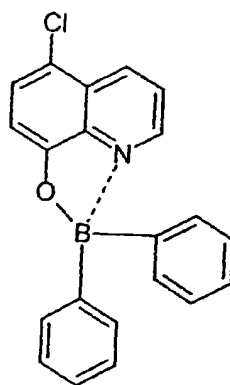
B6)



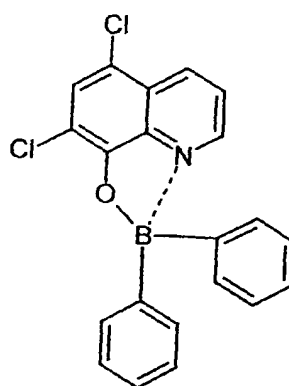
B7)



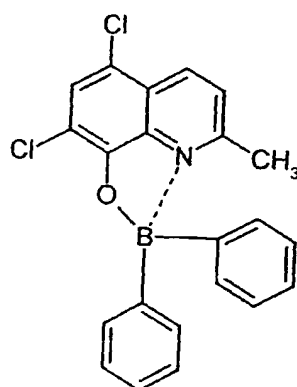
B8)



B9)



B10)

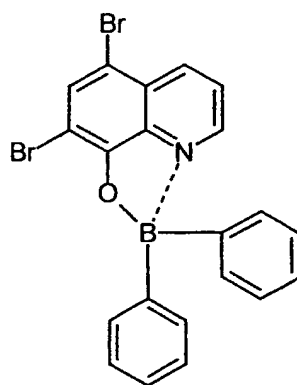


5

10

15

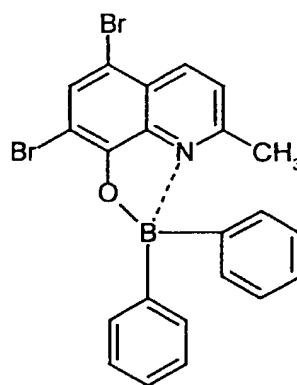
B11)



20

25

B12)



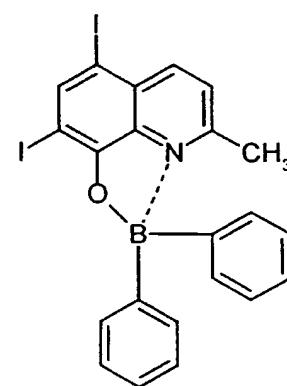
30

35

40

45

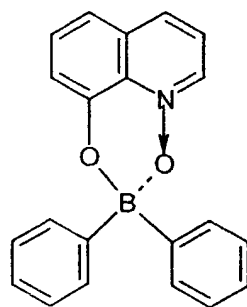
B13)



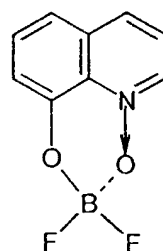
50

55

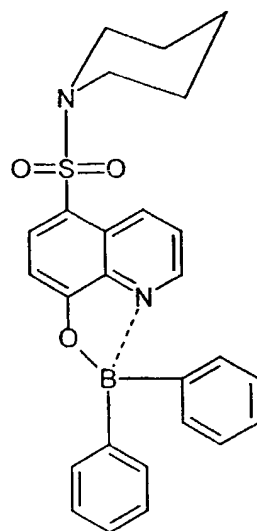
B14)



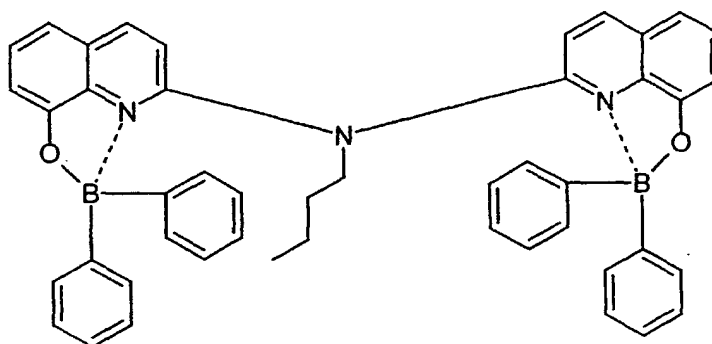
B15)



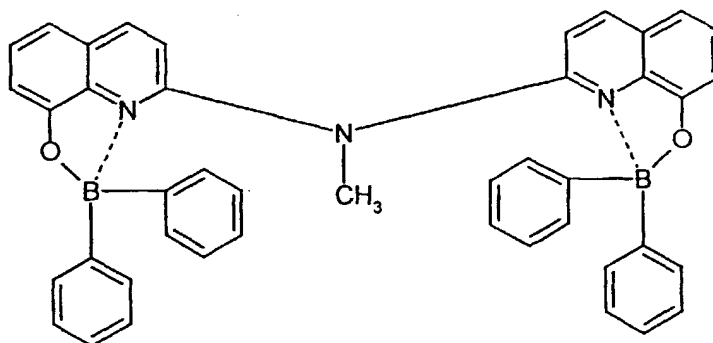
B16)



B17)



B18)



B19)

